

THESE
présentée
DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON
pour obtenir

Le DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE DE CHIMIE
(Cinétique Chimique)

par

Jean-Pierre REYMOND
Licencié ès-Sciences Physiques

UTILISATION DU MICROCALORIMETRE TIAN-CALVET POUR
LA DETERMINATION DE CHALEURS D'ADSORPTION A
TEMPERATURES ELEVEES.

Soutenue le 20 avril 1971 devant la Commission d'Examen

MM. S.J. TEICHNER : Président
C. EYRAUD
Y. TRAMBOUZE : Examineurs
P.C. GRAVELLE

LYON

1971



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546306_0041

THESE
présentée
DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON
pour obtenir
Le DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE DE CHIMIE
(Cinétique Chimique)
par

Jean-Pierre REYMOND
Licencié ès-Sciences Physiques

UTILISATION DU MICROCALORIMETRE TIAN-CALVET POUR
LA DETERMINATION DE CHALEURS D'ADSORPTION A
TEMPERATURES ELEVEES.

Soutenue le 20 avril 1971 devant la Commission d'Examen

MM. S.J. TEICHNER : Président
C. EYRAUD
Y. TRAMBOUZE : Examineurs
P.C. GRAVELLE

LYON

1971



UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. Le Professeur J. BOIDIN

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant

3ème Vice-Président : M. D. SETTELENT, Etudiant

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche

M. le Professeur D. GERMAIN

U.E.R. médicale Alexis-Carrel

M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé

U.E.R. médicale LYON-Nord

M. le Professeur A. BERTOYE

U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest

M. le Professeur L. TOLOT

U.E.R. des Sciences pharmaceutiques

M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé

U.E.R. des Techniques de Réadaptation

M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN

U.E.R. de Biologie humaine

M. J. C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé

Institut Régional d'Education Physique
et Sportive

M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.

U.E.R. de Mathématiques

M. le Doyen J. BRACONNIER

U.E.R. de Physique

M. le Professeur M. DUFAY

U.E.R. de Chimie et Biochimie

M. le Professeur D. GAUTHERON

U.E.R. des Sciences de la Nature

M. le Professeur L. DAVID

U.E.R. de biodynamique et Psychopédagogie

M. le Professeur J. CHANEL

U.E.R. de Physique Nucléaire

M. le Professeur A. SARAZIN

Institut Universitaire de Technologie I

M. le Professeur L. FEUVRAIS

Institut Universitaire de Technologie II

M. J. GALLET

Observatoire

M. le Professeur J. R. BIGAY

Secrétaire Général : M. N...

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à villeurbanne. Avant de le présenter, nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance aux personnes qui en ont permis la réalisation.

A Monsieur le Professeur M. PRETTRE, Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, nous exprimons notre profonde reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans ses laboratoires et nous regrettons très sincèrement que les circonstances ne lui aient pas permis de présider notre jury de thèse.

Monsieur le Professeur S.J. TEICHNER a bien voulu nous accepter dans son Département. Qu'il accepte le témoignage de notre vive gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail.

Monsieur P.C. GRAVELLE, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, nous a guidé au cours de nos recherches en critiquant et discutant nos résultats. Qu'il reçoive ici l'expression de nos très sincères remerciements.

Nous remercions Monsieur le Professeur C. EYRAUD et Monsieur Y. TRAMBOUZE, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, pour l'honneur qu'il nous ont fait en acceptant de faire partie de notre jury de thèse.

Nous remercions également tous ceux qui nous ont fait bénéficier de leurs connaissances techniques et en particulier Monsieur J. DISDIER pour sa haute compétence en ce domaine.

La collaboration des Services Généraux de l'Institut de Recherches sur la Catalyse nous a été très utile et nous tenons à exprimer nos remerciements à leurs responsables et collaborateurs.

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I : DETERMINATION GRAVIMETRIQUE DES QUANTITES</u> <u>DE GAZ ADSORBE.</u>	4
A. <u>Description de la balance</u>	4
1) Principe de fonctionnement	4
2) Performances	6
3) Montage utilisé	7
4) Appareillage annexe	8
B. <u>Difficultés présentées par les mesures</u> <u>gravimétriques sous vide et à températures</u> <u>élevées</u>	10
1) Difficultés expérimentales présentées par la thermogravimétrie sous vide	10
2) Effets du flux thermomoléculaire	11
a) Description du phénomène	11
b) Interprétations théoriques du flux thermomoléculaire	14
c) Corrections de l'effet du flux thermomoléculaire	21
C. <u>Résultats expérimentaux</u>	22
1) Déshydratation de l'hydroxyde de nickel	23
a) Déshydratation sous vide	23
b) Déshydratation sous vapeur d'eau	24
2) Adsorption d'eau sur l'oxyde de nickel	25
3) Adsorption d'oxygène sur l'oxyde de nickel	29
a) Données volumétriques	29
b) Mesures gravimétriques	29
c) Discussion des résultats	32
D. <u>Conclusion</u>	36

CHAPITRE II : DETERMINATION VOLUMETRIQUE DES QUANTITES
DE GAZ ADSORBE.

38

A. Difficultés présentées par la volumétrie
sous faibles pressions et à températures
élevées

38

1) Facteurs relatifs à l'appareillage

38

2) Effet thermomoléculaire ou effusion
thermique

39

B. Méthode et appareillage

41

C. Etalonnages

43

1) Etalonnage des volumes de l'appareil

43

2) Evaluation et correction de l'effu-
sion thermique

44

3) Précision des mesures

46

D. Conclusion

48

CHAPITRE III : APPAREILLAGE MICROCALORIMETRIQUE

49

A. Appareillage

49

1) Le microcalorimètre

49

2) Cellules d'adsorption

51

B. Etalonnage du microcalorimètre

52

1) L'étalonnage

52

2) Cellules d'étalonnage

54

a) Description des cellules
d'étalonnage

54

b) Avantages et inconvénients

56

3) Résultats expérimentaux

57

a) Comparaison avec la cellule
d'étalonnage C.M.T.

57

b) Influence de divers paramètres
sur les valeurs du rapport d'é-
talonnage et de la constante
de temps

58

b.1) Puissance de l'effet Joule

58

b.2) Localisation de la résistance
de chauffage

58

b.3) Influence de la température du
calorimètre

61

b.4) Influence de la pression du gaz

61

b.5) Variations de la constante de
temps

63

c) Précision des mesures de chaleur

65

C. <u>Conclusion</u>	66
CHAPITRE IV : <u>DETERMINATION DE CHALEURS D'ABSORPTION</u>	
<u>ET DE REACTION</u>	67
A. <u>Matière première</u>	67
B. <u>Interaction de l'oxygène avec le bioxyde</u> <u>de titane</u>	67
C. <u>Réaction d'oxydation du monoxyde de</u> <u>carbone</u>	72
1) Interactions des premières doses du mélange oxygène-monoxyde de carbone avec le dioxyde de titane	72
2) Réaction d'oxydation du monoxyde de carbone	74
D. <u>Conclusion</u>	76
RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES	77
BIBLIOGRAPHIE	78

INTRODUCTION

L'un des paramètres les plus importants qui caractérise l'adsorption d'un gaz sur un solide est l'énergie de la liaison adsorbat-adsorbant. La chaleur d'adsorption est en relation avec l'énergie de cette liaison. La chaleur d'adsorption peut être déterminée à partir de l'étude cinétique de l'adsorption et de désorption, à partir des données de l'équilibre d'adsorption (isothermes d'adsorption) et enfin par les méthodes calorimétriques ⁽¹⁾. Mais dans tous les cas où la chimisorption n'est pas un phénomène thermodynamiquement réversible la chaleur d'adsorption doit être mesurée directement dans un calorimètre.

L'adsorption est en général un phénomène exothermique et la chaleur produite peut varier de quelques kilocalories par mole de gaz adsorbé à plus de cent kilocalories par mole. Il ne semble donc pas nécessaire, à priori, d'utiliser un calorimètre très sensible et d'ailleurs de nombreuses adsorptions ont été étudiées à l'aide de calorimètres peu sensibles. Mais il est alors nécessaire d'introduire une grande quantité de gaz au contact du solide et cette quantité peut recouvrir une fraction importante de la surface du solide. Or, la surface des solides adsorbants est, en général, énergétiquement hétérogène et l'étude de cette hétérogénéité présente un grand intérêt tant théorique que pratique ^(2,3). Ceci peut être réalisé par l'introduction répétée de petites doses de gaz qui recouvrent progressivement la surface du solide. Les chaleurs accompagnant l'adsorption de ces petites doses de gaz (chaleurs différentielles d'adsorption) sont faibles (de 0,1 à quelques calories) et le dégagement de chaleur se fait en un temps qui peut varier de quelques dizaines de minutes à plusieurs heures. La détermination de tels dégagements de chaleur nécessite l'utilisation d'un microcalorimètre.

La plupart des microcalorimètres utilisés pour l'étude des adsorptions sont des calorimètres adiabatiques ou isothermes. Cependant il existe un troisième type de calorimètre : les calorimètres à

conduction, dont les plus connus sont les calorimètres Tian-Calvet (1) et le calorimètre Kitzinger-Benzinger (5). Ces calorimètres ont été peu utilisés jusqu'à présent pour la détermination des chaleurs différentielles d'adsorption et cependant ils présentent des qualités que ne possèdent pas les autres types d'appareils.

Dans le cas des microcalorimètres Tian-Calvet, ces qualités sont les suivantes :

a) Lorsque l'évolution du phénomène est lente devant la constante de temps du calorimètre (200 à 500 secondes) et ceci est vrai pour de nombreuses expériences d'adsorption, le calorimètre à conduction permet d'obtenir directement la courbe de thermocinétique. Dans ces conditions, cette courbe est peu déformée par l'inertie thermique de l'appareil (4). A partir de ces courbes, il est possible de comparer, de manière qualitative au moins, la vitesse de phénomènes d'adsorption (2).

b) Les microcalorimètres Tian-Calvet sont très sensibles. La sensibilité des appareils commercialisés est de quelques 10^{-6} W.mm⁻¹ (modèle Standard). Avec une chaîne d'amplification particulièrement soignée une sensibilité correspondant à 10^{-7} W.mm⁻¹ a pu être réalisée (6). Par ailleurs, des microcalorimètres Tian-Calvet munis d'éléments semi-conducteurs au lieu des thermocouples permettent d'atteindre des sensibilités encore plus grandes (7).

c) A une grande sensibilité, les microcalorimètres Tian-Calvet allient une grande stabilité (4). Cette qualité est particulièrement intéressante car la détermination de la variation de la chaleur différentielle d'adsorption en fonction du taux de recouvrement exige l'introduction répétée de faibles doses de gaz. Une telle opération peut exiger une durée de quelques jours à plusieurs semaines. Il est donc absolument nécessaire que le calorimètre utilisé possède une grande stabilité en fonction du temps. Avec un certain nombre de précautions (climatisation du laboratoire, protection contre les vibrations, ...) il est possible de ne noter qu'une dérive insignifiante de la ligne de base (8).

d) Dans la plupart des calorimètres utilisés pour la mesure de chaleurs d'adsorption, il est nécessaire d'utiliser des solides adsorbants, bons conducteurs de la chaleur. Dans le cas du microcalorimètre à conduction, par contre, il est possible d'utiliser des adsorbants qui sont de mauvais conducteurs de la chaleur, des oxydes métalliques sans support métallique par exemple (2,9).

Cet ensemble de qualités fait que les microcalorimètres à conduction et en particulier les microcalorimètres Tian-Calvet sont particulièrement bien adaptés aux études d'adsorption ⁽¹⁰⁾.

Dans la plupart des travaux antérieurs, l'utilisation de la calorimétrie d'adsorption a été limitée à l'étude des processus d'adsorption et rarement l'utilisation de la calorimétrie a été étendue à l'étude d'une réaction catalytique complète ^(2,9,11). Par ailleurs, le domaine de température utilisé jusqu'à présent est assez restreint (20-200°C). De nombreuses études ont été réalisées à température ambiante, peu ont été effectuées à des températures supérieures. Un travail a été réalisé à 200°C ^(10,17), mais il n'apparaît pas, dans la bibliographie, d'études menées à plus hautes températures. Par contre, un certain nombre d'études ont été effectuées à basses températures et il existe plusieurs calorimètres d'adsorption utilisables à la température de l'azote liquide ou de l'hélium liquide. Ce sont, en général, des calorimètres adiabatiques ^(13,14,15), très peu sont des calorimètres à conduction ⁽¹⁶⁾.

La détermination des chaleurs d'interaction gaz-solide aux températures élevées est d'un grand intérêt car nombre de réactions catalytiques industrielles se font à des températures de l'ordre de 400 à 500°C. C'est l'adaptation d'un microcalorimètre Tian-Calvet aux déterminations de chaleurs différentielles d'adsorption à températures élevées qui constitue le but de ce travail.

L'étude par microcalorimétrie des phénomènes d'adsorption amène à résoudre deux problèmes : d'une part la mesure des quantités de chaleur et d'autre part la mesure des quantités de gaz adsorbé. Deux méthodes de mesure des quantités de gaz adsorbé ont été étudiées et comparées pour résoudre le deuxième problème. La méthode volumétrique s'est révélée être une technique plus simple et plus adaptée aux mesures de chaleurs d'adsorption que la méthode gravimétrique. La mesure des quantités de chaleur nous a amenés à construire et à vérifier des cellules d'adsorption et des cellules d'étalonnage adaptées aux mesures de chaleurs d'adsorption à températures élevées.

CHAPITRE I

DETERMINATION GRAVIMETRIQUE DES QUANTITES DE GAZ ADSORBE

La quantité de gaz adsorbé sur la surface d'un solide peut être déterminée de deux façons :

1) soit à partir de la variation de pression que provoque l'adsorption dans un certain volume clos et constant, c'est la détermination volumétrique ;

2) soit à partir des variations de poids de l'adsorbant, c'est la détermination gravimétrique. La gravimétrie permet l'enregistrement continu des variations de poids du solide et la détermination de la quantité de gaz adsorbé est directe. Aux faibles pressions (10^{-4} à 2 torr) et aux températures élevées (400-500°C) envisagées au cours de ce travail la méthode volumétrique semblerait par contre plus aléatoire du fait de l'effusion thermique. C'est pourquoi les premiers essais ont été effectués par la méthode gravimétrique.

A. DESCRIPTION DE LA BALANCE.

1) Principe de fonctionnement :

La microbalance enregistreuse Cahn (modèle R.G.) utilisée dans ce travail est une balance à fléau asservi électroniquement au moyen d'une cellule photoélectrique dont le fonctionnement est basé sur une méthode de zéro (17).

Cette balance est représentée schématiquement sur la figure 1. Le fléau est solidaire d'une bobine, l'ensemble étant suspendu au moyen de deux rubans (en alliage cuivre-béryllium) de façon à ce que la bobine se trouve dans l'entrefer d'un aimant permanent. L'un des bras du fléau comporte deux boucles, A et B, auxquelles il est possible de suspendre les échantillons. L'autre bras possède à son extrémité une petite palette en aluminium et une boucle, C, à laquelle

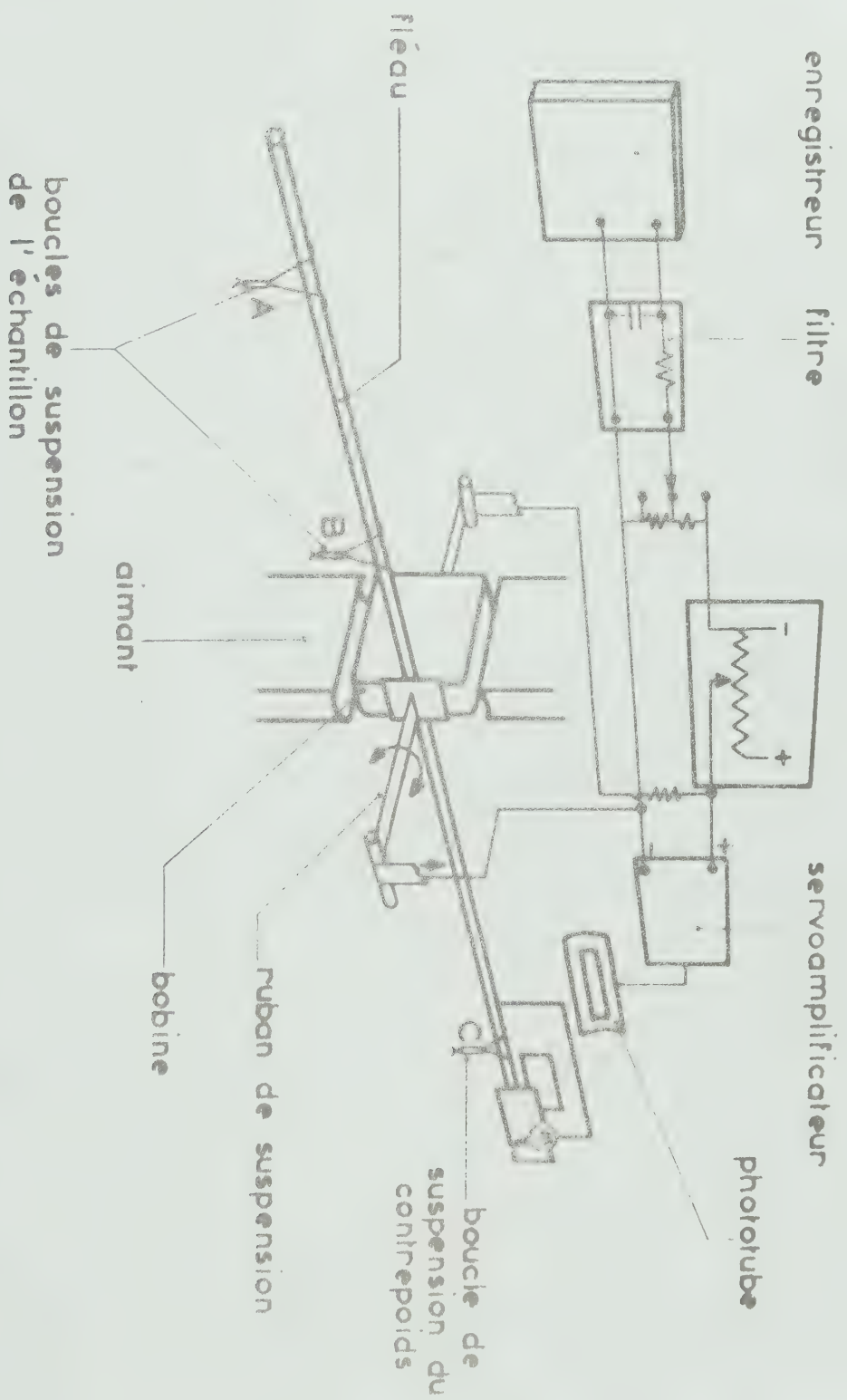


Figure 1 - Schéma du fonctionnement de l'électrobalance Cahn R.G.

est suspendu le contrepoids. La palette est placée entre une ampoule et une cellule photoélectrique dont la surface active est limitée par une fenêtre rectangulaire. A l'équilibre la palette recouvre la moitié de la surface de la fenêtre. Lorsque le poids de l'échantillon varie, le fléau subit une déflexion ; la palette se déplace, modifie l'éclairement de la cellule et, par suite, le courant issu de cette cellule. Ce courant, amplifié, est envoyé dans la bobine solidaire du fléau et, celle-ci étant placée dans un champ magnétique, le courant qui la traverse crée une force qui tend à ramener la bobine dans sa position initiale. La force de rappel agit très rapidement et le fléau semble toujours immobilisé dans sa position d'équilibre. La nacelle qui contient l'échantillon ne subit ainsi aucun déplacement appréciable. Le fléau se trouve en effet à chaque instant en équilibre dynamique, la somme des moments des forces qui s'exercent sur lui étant toujours nulle.

La variation de la force électromagnétique est égale à la variation de poids de l'échantillon. Cette force étant proportionnelle au courant qui la crée, il suffit de mesurer ce courant pour connaître le poids de l'échantillon. En fait, c'est la tension développée aux bornes de la bobine qui est mesurée. Une partie de cette tension est soustraite au moyen d'un potentiomètre de précision (qui peut être directement "calibré" en milligrammes). La différence entre la tension de référence et la tension de la bobine est enregistrée. De plus, en atténuant cette dernière tension dans des rapports connus, il est possible d'obtenir plusieurs gammes de mesure.

La fraction constante de la masse de l'échantillon est compensée par un contrepoids suspendu à la boucle C, de sorte que le système électromagnétique n'agit que sur les variations de poids de l'échantillon. Cette disposition permet d'obtenir un gain appréciable de précision.

2) Performances :

La boucle A étant la boucle choisie pour suspendre les échantillons, les performances de la balance sont les suivantes :

Charge maximale	1 g
Sensibilité maximale	0,1 µg
Variation de masse susceptible d'être suivie	200 mg

Possibilité de travailler avec des atmosphères corrosives (si elles sont anhydres).

Ces valeurs sont celles données par le constructeur. Il

n'a pas été possible cependant d'utiliser dans de bonnes conditions la sensibilité maximale ($0,1 \mu\text{g}$) au cours de ce travail.

3) Montage utilisé

Avec la sensibilité utilisée (10^{-6} g) la balance s'est montrée très sensible aux vibrations et aux chocs. Le mode de fixation des fils de suspension semble être en grande partie responsable de ce défaut. Un filtre passe-bas permet, dans une certaine mesure, d'atténuer l'influence de ces vibrations parasites mais il est insuffisant. Aussi pour éliminer, autant que possible, les vibrations, la balance a été placée sur un support fixé de façon très rigide à un pilier du bâtiment et les étriers soutenant la balance ont été munis d'une couche de caoutchouc. De plus, un soufflet en acier inoxydable a été intercalé entre l'appareil à vide et le caisson de la balance. Ce soufflet est maintenu par deux étriers fixés sur des supports n'ayant pas de liaison entre eux. Ce dispositif atténue grandement les vibrations issues de l'appareil à vide.

La balance étant destinée à être couplée avec le microcalorimètre et les expériences calorimétriques étant généralement de longue durée, il a été nécessaire de vérifier ensuite la possibilité d'obtenir, dans le caisson de la balance, des pressions résiduelles aussi faibles que possible et de les maintenir. L'étanchéité des diverses parties du caisson en pyrex est réalisée soit par des joints toriques en viton soit par des rodages lubrifiés avec de la graisse "Apiezon". Les résultats obtenus dans les deux cas sont les mêmes. Les joints en viton ont été préférés car ils présentent l'avantage de ne pas polluer, par de la vapeur de graisse, l'atmosphère interne. Par ailleurs, le système de pesée contenu dans le caisson à vide comporte de nombreuses surfaces métalliques (duralumin, cuivre) et de nombreux fils électriques sous isolant plastique. Afin de réaliser un dégazage aussi rapide que possible de ces divers éléments, le caisson à vide et le soufflet métallique ont été entourés d'un cordon chauffant qui permet de les chauffer jusqu'à $60-70^\circ\text{C}$. Dans ces conditions, il a été possible d'obtenir en régime dynamique des pressions de $2 \text{ à } 3 \times 10^{-6} \text{ torr}$. En régime statique, la pression d'équilibre se maintient vers 10^{-5} torr pendant plusieurs jours.

D'autres paramètres qui peuvent influencer sur la stabilité de l'enregistrement fourni par la balance ont été examinés : la température ambiante, la durée des expériences, la tension d'alimenta-

tion. Les coefficients de température et de pression de la balance sont faibles ⁽¹⁷⁾ et le laboratoire est climatisé (à $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$). Aucune dérive de la ligne de base qui puisse être attribuée aux variations de la température ambiante n'a été constatée. Des expériences effectuées dans des conditions de charge, d'atmosphère, de pression et de température comparables aux conditions expérimentales prévues ont été suivies pendant des périodes pouvant atteindre 15 jours. Il n'a pas été noté de dérive continue appréciable ; seules des variations erratiques de 1 à 2 μg ont été observées et elles ont été attribuées à des chocs transmis à la balance. Pour examiner l'influence des variations de la tension d'alimentation, les lignes de base de l'enregistrement, obtenues avec ou sans dispositif de stabilisation de la tension (Réguvolt), ont été comparées. Aucune différence n'a pu être décelée entre les deux tracés.

4) Appareillage annexe :

Le caisson à vide de la balance est relié à un appareillage à vide (fig. 2) comportant une pompe à palettes, une pompe à diffusion de mercure, des jauges de MacLeod et à ionisation ainsi qu'une rampe pour l'introduction et le stockage des gaz munie d'une valve de Fugassi. Cet appareil à vide comporte une dérivation sur laquelle peuvent être connectées les cellules calorimétriques.

La gravimétrie devant être utilisée conjointement à la microcalorimétrie pour étudier à température constante les interactions gaz-solide, le four utilisé pour maintenir les échantillons suspendus au fléau de la balance à température convenable a dû non seulement présenter une zone, aussi vaste que possible, dont la température soit homogène mais aussi avoir une inertie thermique aussi proche que possible de celle du four chauffant le microcalorimètre. C'est pourquoi le four utilisé est construit de manière identique à celui qui assure le chauffage du microcalorimètre. Ces fours présentent une grande inertie thermique et cette caractéristique rend difficile l'étude de l'évolution pondérale du solide en fonction de la température, comme il est noté plus loin. La partie centrale du four est constituée de deux cuves concentriques en Kanthal, séparées par une épaisse couche d'isolant. A l'intérieur de cette cavité la température est assez homogène : à 500°C , par exemple, en deux points situés dans un même plan horizontal la différence de température maximale est de 2°C et entre le sommet et le fond de cette cavité il existe une différence de température de 8°C . Le four est placé sur

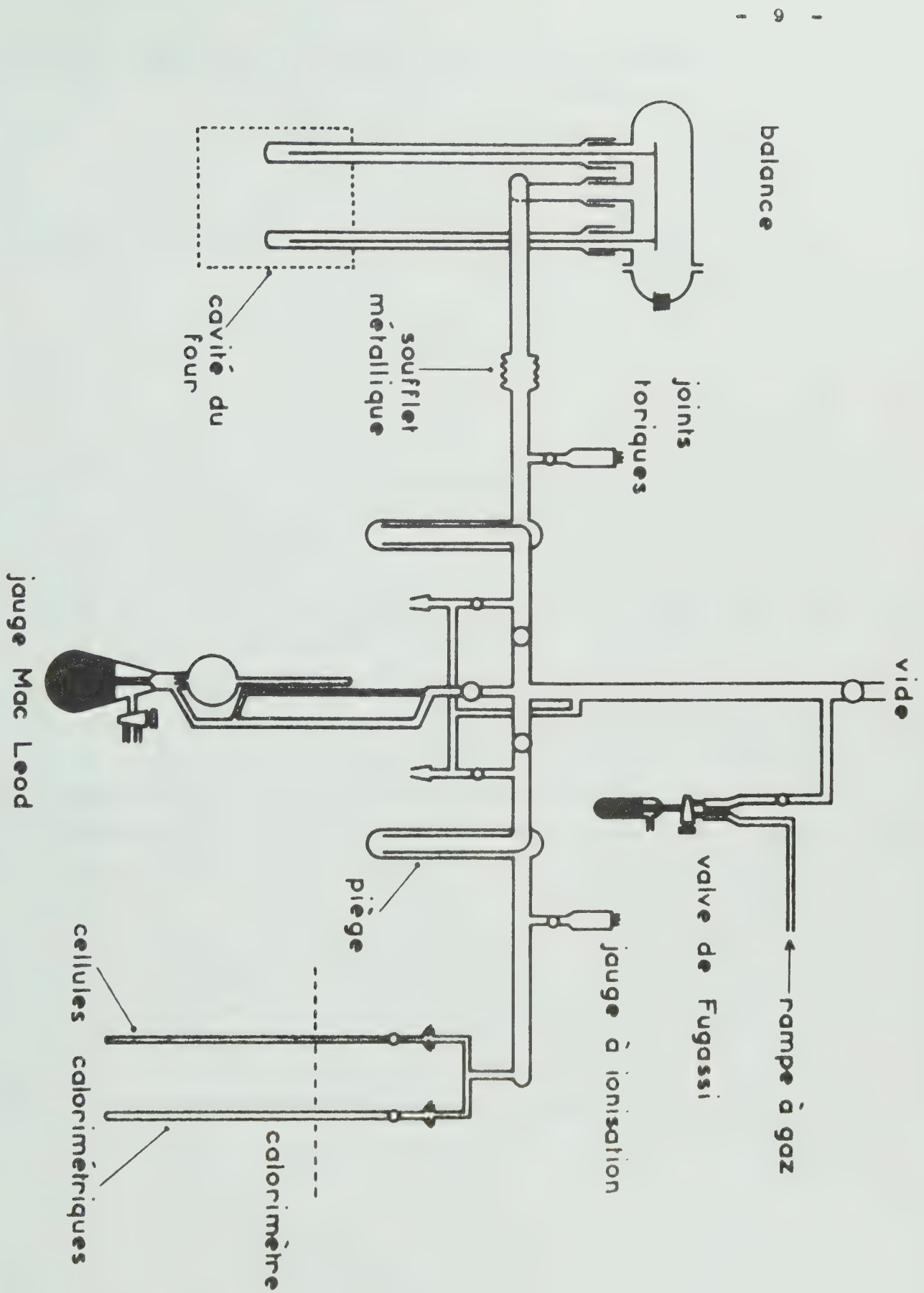


Figure 2

une table élévatrice mobile. Un dispositif permet, de plus, de guider le déplacement vertical du four et de l'immobiliser à l'élévation désirée. Il est donc possible de reproduire exactement la position relative four-échantillon.

B. DIFFICULTES PRESENTEES PAR LES MESURES GRAVIMETRIQUES SOUS VIDE ET A TEMPERATURES ELEVEES.

Les mesures thermogravimétriques sous vide peuvent être faussées par l'existence d'un certain nombre de phénomènes parasites. Il est nécessaire de vérifier l'existence de ces phénomènes pour l'appareillage utilisé, d'évaluer ensuite leur importance et enfin de chercher à les éliminer ou tout au moins de les rendre aussi peu importants que possible. L'un de ces phénomènes, l'effet du flux thermomoléculaire (ou poussées radiométriques) va être, en raison de sa complexité, étudié seul. Les autres doivent plutôt être considérés comme des difficultés expérimentales.

1) Difficultés expérimentales présentées par la thermogravimétrie sous vide :

a) La présence d'une atmosphère en contact avec l'échantillon dans la nacelle affecte d'autant plus les mesures gravimétriques que la température est plus élevée. En effet entre 760 et 250 torr, à une température supérieure à la température ambiante, les courants de convection dus à l'agitation moléculaire se traduisent par un bruit de fond très important sur l'enregistrement et peuvent, lorsqu'une grande sensibilité est utilisée, rendre impossible toute mesure ⁽¹⁸⁾. Des dispositifs (chicanes) permettent de réduire les effets des courants de convection ⁽¹⁸⁾ ; ils sont cependant très malaisés à mettre en oeuvre et ils rendent les manipulations difficiles.

β) Les nacelles (échantillon et contrepoids) subissent des poussées d'Archimède qui sont différentes si échantillon et contrepoids n'ont pas la même masse spécifique. L'équilibre du fléau, atteint dans des conditions données, dépend alors non seulement de la différence de poids entre échantillon et contrepoids mais aussi de la différence entre les poussées d'Archimède qui s'exercent sur chaque nacelle. De plus, une variation de pression dans l'enceinte se traduit par une variation de la différence des poussées et donc

par une variation de masse apparente. Ainsi, en utilisant de l'hydroxyde de nickel comme échantillon et de la poudre de verre comme contrepoids, une variation de masse apparente de 20 à 40 μg est observée lorsque la pression diminue de 760 torr à quelques torr. Il convient d'effectuer des corrections pour tenir compte de cet effet.

Y) La connaissance de la température exacte de l'échantillon lorsque celui-ci est sous vide est difficile ⁽¹⁹⁾, spécialement dans le domaine de température (jusqu'à 400°C) où la transmission de la chaleur se fait principalement par conduction. S'il n'est pas possible de placer un thermocouple dans la nacelle porte-échantillon, il est cependant possible de mesurer la température existant à la place de la nacelle lorsque celle-ci est enlevée. Cette mesure ne donne la température exacte de l'échantillon que si la présence de la nacelle, dans un cas, ou du thermocouple, dans l'autre, apportent des perturbations faibles (ou identiques) de la distribution des températures dans la zone où est placé l'échantillon.

§) D'autres difficultés peuvent se manifester. Un choc accidentel peut amener, par exemple, l'apparition de mouvements oscillatoires se répercutant sur le fléau et pouvant même donner lieu à un phénomène de battements très longs à s'amortir lorsque la pression est faible. De plus, l'apparition de charges électrostatiques peut obliger à arrêter une expérience. Au cours des expériences de ce travail, réalisées avec des tubes de pyrex, des fils de suspension en pyrex et des nacelles en pyrex soufflé, ce dernier phénomène ne s'est manifesté que très rarement.

2) Effets du flux thermomoléculaire :

Le flux thermomoléculaire est le phénomène parasite dont les effets sont les plus gênants pendant les expériences gravimétriques et il semble difficile de les éliminer.

a) Description du phénomène.

Considérons une balance munie de deux fils de suspension qui supportent deux nacelles vides. Les nacelles sont portées à une température T différente de la température ambiante et la pression initiale dans l'enceinte est très faible (10^{-6} torr). La microbalance est initialement équilibrée. Lorsque la pression croît, par admission d'un gaz quelconque, l'équilibre est rompu et une variation

apparente de masse, ΔM_a , est enregistrée ; elle passe par un maximum puis décroît, la pression continuant de croître. Cette variation de masse apparente est due à un phénomène appelé flux thermomoléculaire (poussée radiométrique).

La variation apparente de masse, ΔM_a , dépend d'un certain nombre de paramètres ^(20,21) : la pression du gaz dans la balance ; la température des nacelles ; la différence de température existant entre les deux nacelles ; le diamètre des tubes qui contiennent les nacelles et les fils de suspension ; le diamètre des fils de suspension et celui des nacelles ; le gradient de température existant le long des fils de suspension ; enfin la nature du gaz utilisé. Il apparaît ainsi que la grandeur de ΔM_a dépend beaucoup des caractéristiques de la balance.

De nombreux auteurs ont étudié ce phénomène complexe. Certains ^(20 à 23) l'ont examiné du point de vue pratique et ont montré ses effets et ses limites dans des cas particuliers. Plus généralement, il apparaît que le flux thermomoléculaire se manifeste dans un domaine de pression compris entre 10^{-4} et 10 torr et donne un maximum de la variation apparente de masse (ΔM_a) pour une pression comprise entre 10^{-2} et 10^{-1} torr. De plus, cet effet se manifeste dans tous les cas pour lesquels existe une dissymétrie de la géométrie de la balance ou une dissymétrie des gradients de température dans le montage expérimental, c'est-à-dire avec presque tous les appareils microgravimétriques.

Les effets du flux thermomoléculaire ont été constatés avec la balance utilisée dans ce travail. Aussi l'influence de certains paramètres a été étudiée. La figure 3 représente la variation apparente de masse en fonction de la pression ($\Delta M_a = f(P)$) pour une température donnée du four (350°C). Il est à noter qu'avec la balance utilisée dans ce travail la variation apparente de masse constatée correspond à une diminution de masse, aussi sur la figure 3 et les figures suivantes c'est la valeur absolue de ΔM_a qui est représentée en fonction de la pression. La figure 3 montre également l'influence de la nature du gaz employé. La courbe A est obtenue avec de l'hélium et la courbe B avec de l'oxygène. Cette dépendance de ΔM_a avec la nature du gaz est imputable en partie à la grandeur variable du libre parcours moyen des molécules des différents gaz. Il faut cependant remarquer qu'à température variable, le rapport des variations maximales de masse apparentes pour un échantillon en présence de deux gaz donnés ne varie pas exactement comme le rapport des vitesses des molécules des deux gaz ⁽²¹⁾. Il semble

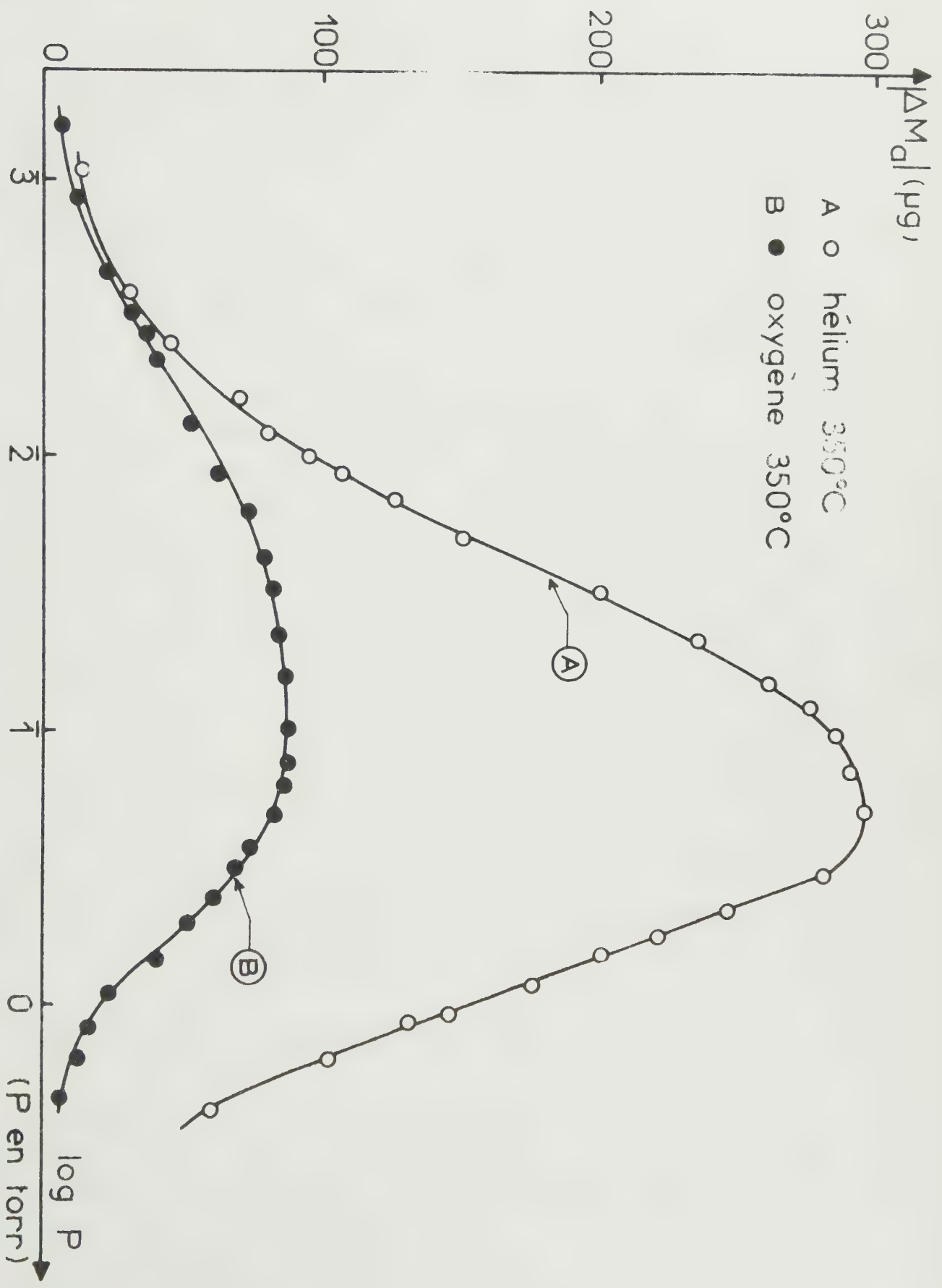


Figure 3 - Influence de la nature du gaz

que les coordonnées du maximum, $\Delta M_{a(max)}$, de la courbe $\Delta M_a = f(P)$ dependent également de la viscosité du gaz (20).

La figure 4 montre l'influence de la température (entre 150 et 300°C) des nacelles pour un gaz donné (oxyde de carbone). Cette figure représente en fait l'influence de la différence de température existant entre la température des nacelles et la température ambiante. C'est donc l'influence des gradients de température le long des fils de suspension qui est aussi caractérisée. Le maximum, $\Delta M_{a(max)}$, croît avec la température et de plus la pression, P_{max} , qui lui correspond dépend aussi de la température. Cependant, aucune relation linéaire n'a été trouvée entre P_{max} et la température.

L'influence de la différence de température existant entre le contrepoids et l'échantillon est précisée par les courbes de la figure 5. Les deux courbes ont été obtenues en fixant cette différence à 8°C (courbe A) et à 20°C (courbe B). Dans les deux cas la température moyenne des échantillons, en contact avec de l'Argon, est de 350°C. Cette cause de l'existence du flux thermomoléculaire semble très difficile à éliminer totalement. En effet, elle dépend non seulement de la position relative des deux nacelles, de la position relative du four et des nacelles mais aussi de la position relative des fils de suspension et des axes longitudinaux des tubes contenant ces fils. De plus, elle est reliée à la distribution des températures le long des fils de suspension. L'influence des gradients de température sur les fils de suspension n'est éliminée complètement que par la disposition horizontale du four de chauffage (24,25). Les gradients de température horizontaux ainsi créés sont sans effet sur la balance. Une telle disposition est très délicate à réaliser et n'a pu être utilisée ici.

b) Interprétations théoriques du flux thermomoléculaire.

La première tentative d'interprétation théorique du flux thermomoléculaire est celle de Knudsen (26,27). S. Chu Liang (28) a ensuite établi des formules de corrections semi-empiriques que d'autres auteurs (29 à 33) ont utilisées dans leur forme originale ou modifiées par introductions de termes supplémentaires.

Dans tous les cas, il est supposé que le flux thermomoléculaire est créé par des gradients de pression qui sont une consé-

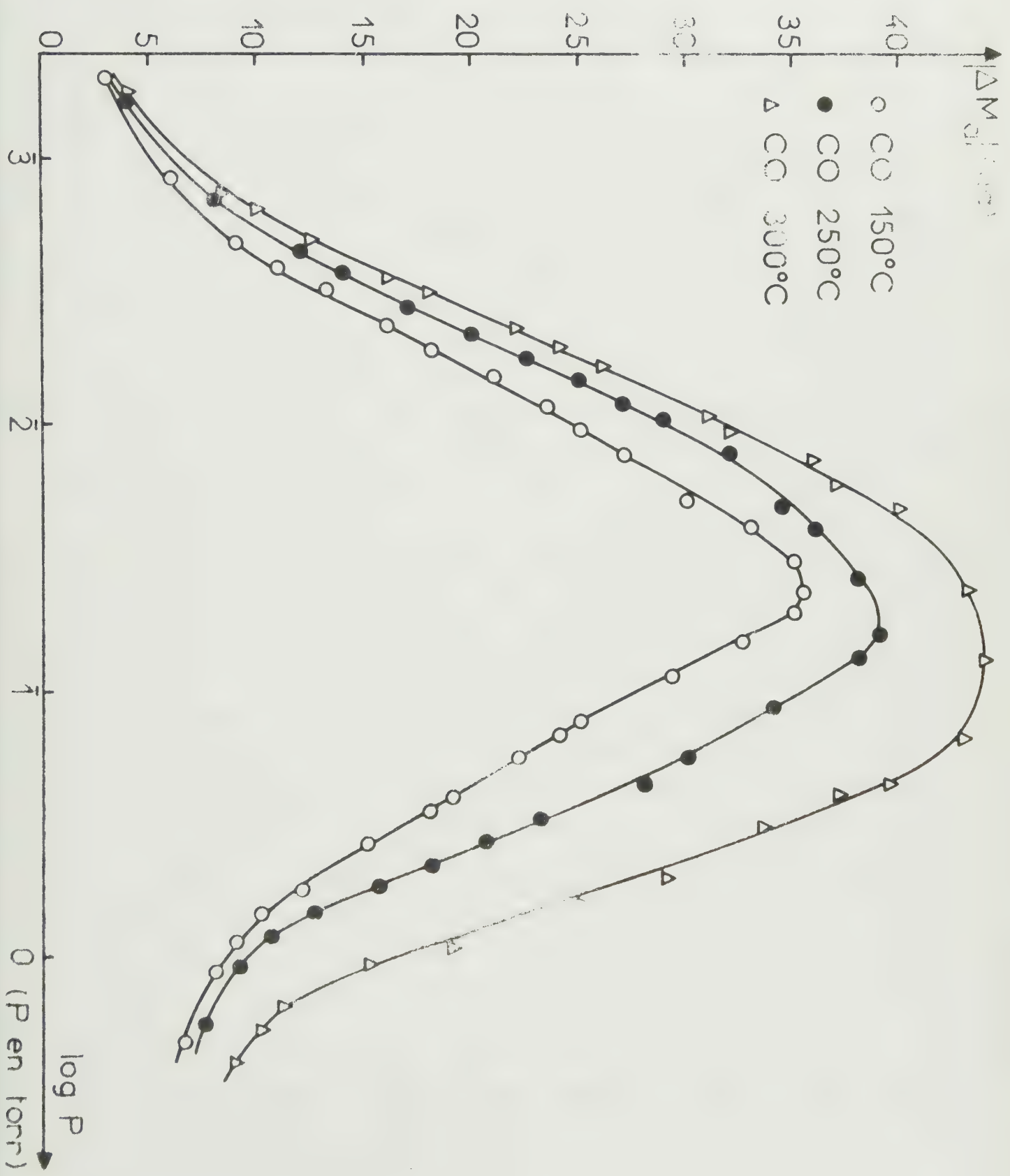


Figure 4 - Influence de la température des cellules

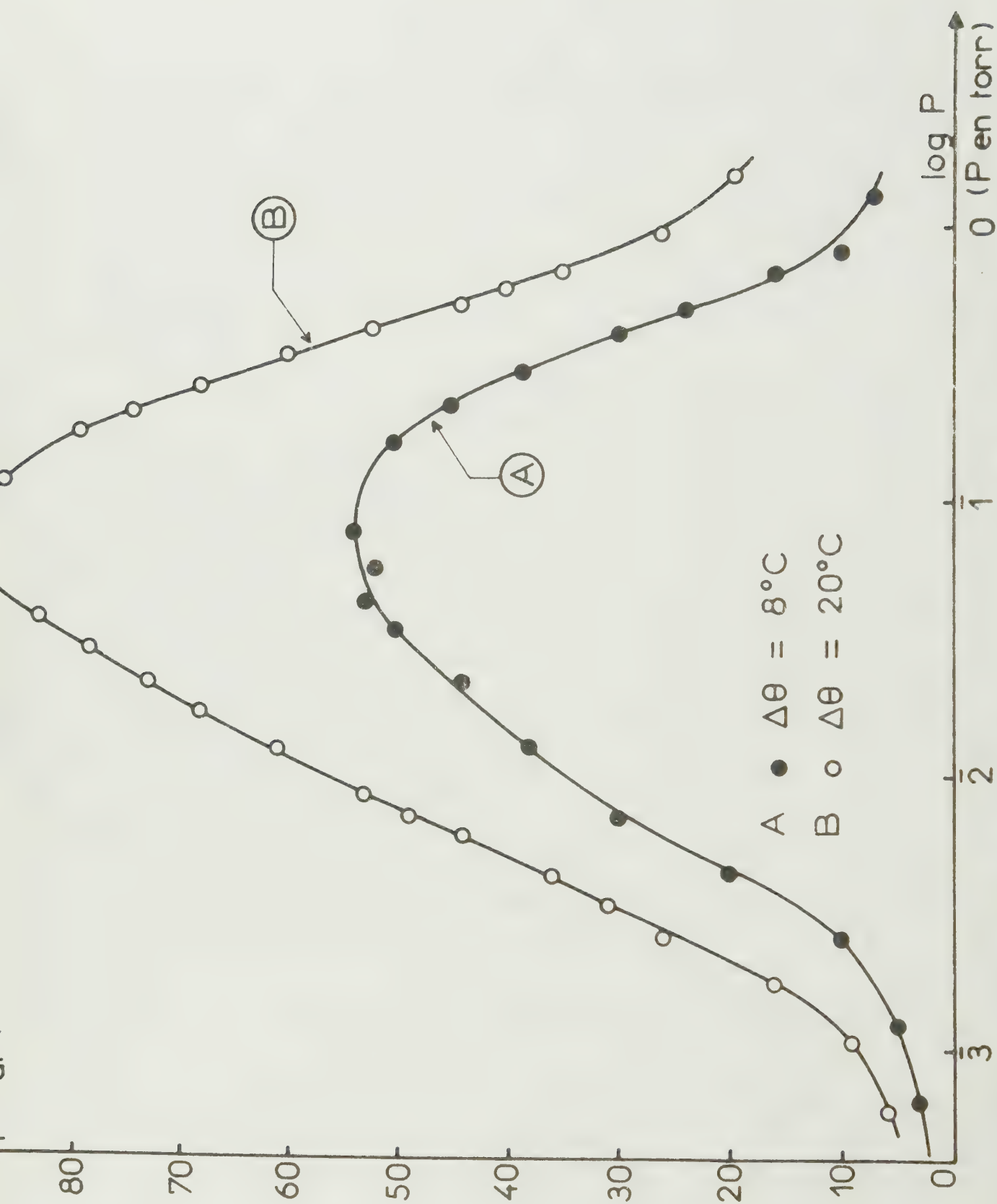


Figure 3 - Influence de la différence de température entre l'échantillon et de contrepièce.

quence des gradients de température qui existent dans une enceinte sous basse pression, dont les différentes parties ne sont pas à la même température ^(26,27). Ces gradients de pression sont la cause de deux sortes de forces (forces transversales et forces longitudinales) qui s'exercent sur les nacelles et les fils de suspension.

b.1. Forces transversales.

Ces forces, amenées par l'agitation moléculaire, sont créées par le gradient de pression et agissent perpendiculairement aux interfaces gaz-solide. Le long des fils de suspension et des nacelles elles s'annulent et ne se manifestent que sur les faces supérieures et inférieures des nacelles.

Si d est le diamètre du tube entourant la nacelle au niveau du gradient de température et λ le libre parcours moyen des molécules du gaz utilisé, trois domaines de pression peuvent être définis : le domaine des très faibles pressions où $\lambda \gg d$; un domaine dit des pressions intermédiaires où λ est du même ordre de grandeur que d et le domaine des fortes pressions où $\lambda \ll d$. Le flux thermomoléculaire apparaît dans le domaine des basses pressions, il a un effet maximal dans le domaine des pressions intermédiaires et il disparaît dans le domaine des fortes pressions pour lequel les lois classiques des gaz sont applicables.

Considérons (fig. 6) un cylindre C_2 de rayon r_2 contenant un cylindre C_1 de rayon r_1 concentrique à C_2 et tel que $r_2 \gg r_1$. Soit XY la trace d'un plan délimitant deux régions du cylindre C_2 dans lesquelles les températures sont T_1 et T_2 . Aux très basses pressions le cylindre C_1 est soumis à une force F_t qui est due à la différence des pressions p_1 et p_2 s'appliquant aux faces supérieure et inférieure du cylindre ($p_1 \neq p_2$ car $T_1 \neq T_2$ ^(26,27)). Cette force F_t est donnée par la relation :

$$F_t = \pi r_1^2 (p_2 - p_1) \quad [1]$$

D'autre part, d'après Knudsen ⁽²⁶⁾ et Reynolds ⁽³⁴⁾, il existe entre p_1 , p_2 , T_1 et T_2 la relation suivante :

$$R = \frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \quad [2]$$

En tenant compte de [2], l'équation [1] s'écrit :

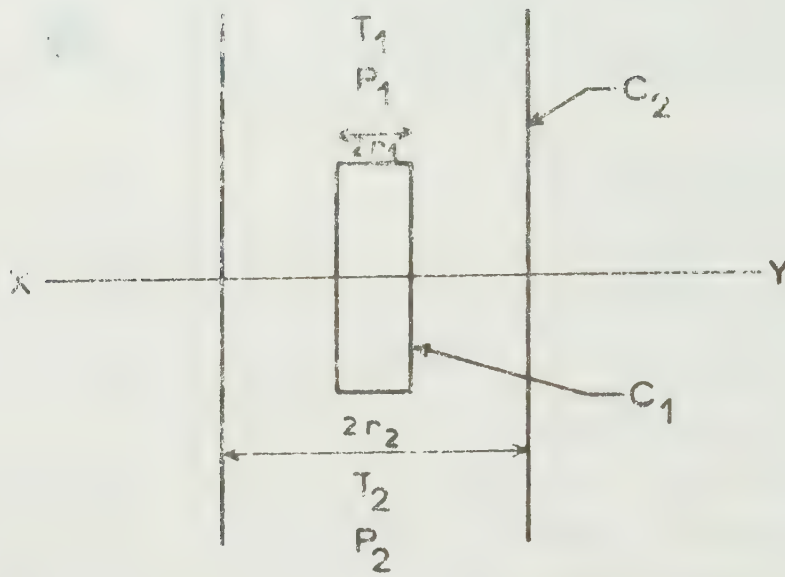


Figure 6

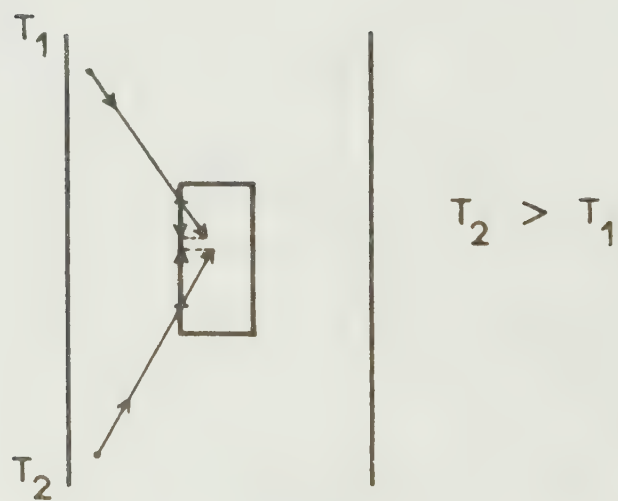


Figure 7

$$F_t = \pi r_1^2 p_2 \left(1 - \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}\right) \quad [3]$$

L'équation [3] est valable pour les basses pressions où $\lambda \gg d$. Dans le domaine des pressions intermédiaires ($\lambda \approx d$) l'expression de F_t devient plus complexe. Il faut utiliser les valeurs des pressions déterminées à partir des mesures de l'effusion thermique (ceci sera présenté plus loin). Il est alors admis depuis les travaux de Liang⁽²⁸⁾, puis ceux de Bennet et Tompkins⁽³⁵⁾ sur l'effusion thermique que l'on peut écrire :

$$R = \frac{p_1}{p_2} = \frac{\alpha_{He} (f \bar{\alpha}_g X)^2 + \beta_{He} (f \bar{\alpha}_g X) + R_m}{\alpha_{He} (f \bar{\alpha}_g X)^2 + \beta_{He} (f \bar{\alpha}_g X) + 1} \quad [4]$$

dans cette équation : $R_m = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/2}$

α_{He} et β_{He} sont des constantes lorsque T_1 et T_2 sont données ; elles se calculent d'après les relations suivantes⁽³⁵⁾ :

$$\alpha_{He} = 3,70 [1,70 - 2,6 \times 10^{-3} (T_2 - T_1)]^{-2}$$

$$\beta_{He} = 7,88 [1 - R_m] \quad \text{si } R_m \leq 1$$

X est un terme dont la valeur est $X = 1,5 \times 10^{-2} r_2 p_2$ (r_2 en cm et p_2 en dyne.cm⁻²)

$f = 1$ si $2 r_2 < 1$ cm et $f = 1,22$ si $2 r_2 > 1$ cm

$\bar{\alpha}_g$ est une constante définie de façon à ce que $\bar{\alpha}_{He} \equiv 1$. La valeur de $\bar{\alpha}_g$ pour de nombreux gaz usuels a été calculée par Bennet et Tompkins⁽³⁵⁾.

L'équation [4] permet de calculer F_t dans le domaine des pressions intermédiaires :

$$F_t = \frac{\pi r_1^2 p_2 (1 - R_m)}{\alpha_{He} (f \bar{\alpha}_g X)^2 + \beta_{He} (f \bar{\alpha}_g X) + 1} \quad [5]$$

L'étude de cette équation montre que F_t passe par un maximum dont les coordonnées calculées en tenant compte de :

$$\frac{d F_t}{d p_2} = 0 \quad \text{sont en bon accord avec l'expérience.}$$

b.2. Forces longitudinales.

Ces forces agissent parallèlement aux interfaces gaz-solide, c'est-à-dire que les forces de ce type qui s'exercent sur les faces horizontales sont sans influence sur l'équilibre gravimétrique. Les trois domaines de pression définis au paragraphe précédent sont encore utilisés pour l'étude des forces longitudinales.

Aux pressions voisines de la pression atmosphérique ($\lambda \ll d$), ces forces longitudinales existent et sont dues aux courants de convection, c'est-à-dire à un transport de masse macroscopique. Aux basses pressions, pour lesquelles la relation [2] est utilisée, il n'y a pas transport de masse macroscopique, mais des forces longitudinales peuvent se manifester du fait d'un transport de masse microscopique. En effet, considérons une portion de paroi (fig. 7) se trouvant dans un gaz raréfié et deux molécules de ce gaz qui frappent cette paroi. Supposons qu'une des molécules vienne d'une région chaude et l'autre d'une région froide de l'enceinte. Si, de plus, on suppose que le coefficient d'accommodation est égal à 1 pour cette paroi, le vecteur vitesse des molécules, quand elles quittent la paroi après le choc, a la même probabilité d'existence selon chaque direction. Cela signifie qu'en moyenne la composante verticale de la quantité de mouvement des molécules gazeuses sera transférée à la paroi. Les deux molécules considérées n'ont pas la même quantité de mouvement, il n'y a donc pas compensation entre les quantités de mouvement transférées à la paroi. L'intégration des composantes verticales des quantités de mouvement de toutes les molécules qui frappent la paroi et qui proviennent de zones où la température n'est pas constante conduit à une force longitudinale qui agit sur cette paroi.

Dans le tube où se trouve le fil de suspension d'une balance, le gain de quantité de mouvement vertical sera distribué entre le cylindre intérieur et le tube proportionnellement à leurs aires respectives. Une première estimation de la force longitudinale est donnée par la relation [6] ⁽²⁹⁾.

$$F_L = \pi r_1 (r_2 - r_1) p_2 \left[1 - \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{1/2} \right] \quad [6]$$

Cependant cette relation n'est valable que pour d'assez faibles pressions ($\lambda > d$). Aux pressions élevées F_L (ainsi que F_t) disparaît, de telle sorte qu'il est logique d'admettre que F_L passe par un maximum dans le domaine des pressions intermédiaires (où $\lambda \approx d$). Mais dans ce domaine de pressions, il faut faire appel aux flux de molécules définis par Knudsen et les équations qu'il est possible d'établir (30,31,33) sont beaucoup plus complexes que la relation [6].

D'après ce qui précède, il semble qu'il soit possible de calculer la valeur de la variation apparente de masse (ΔM_a) due au flux thermomoléculaire, mais en fait l'application pratique des relations établies est très limitée. En effet, celles-ci supposent que les échantillons utilisés sont des cylindres et leur extension à des géométries plus complexes (nacelles hémisphériques par exemple) est très délicate. De plus, les distributions de température envisagées sont choisies de façon à simplifier les calculs et les parois et les gaz utilisés sont considérés comme parfaits. En pratique, les relations établies ne permettent qu'une approximation de la grandeur de l'effet du flux thermomoléculaire, aussi faut-il avoir recours à des moyens expérimentaux pour réaliser les corrections qui s'imposent.

c) Corrections de l'effet du flux thermomoléculaire.

Diverses solutions peuvent être envisagées pour minimiser ou corriger l'effet du flux thermomoléculaire :

a) La première méthode pour éviter cet effet consiste à n'utiliser que des pressions telles que les expériences se déroulent toujours en dehors du domaine de pression (10^{-4} à 10 torr) où le phénomène se manifeste. Pour cela il suffit de diluer le gaz réactif dans un gaz inerte dont la pression est suffisamment élevée pour que l'effet ne se manifeste plus (36). Mais il se pose le choix du gaz inerte et le problème de la mesure des pressions partielles du gaz réactif. Dans le cas d'introductions de faibles doses de gaz réactif (pression partielle initiale de 10^{-3} à 2 torr) cette détermination est trop délicate, aussi n'a-t-il pu être fait usage de ce procédé dans le présent travail.

b) Une deuxième solution consiste, comme il a été dit plus haut, à procéder de manière à avoir, par une disposition

judicieuse du four ⁽²⁵⁾, des gradients de température horizontaux. Malheureusement, un tel montage est difficile à réaliser et à utiliser et de plus le four employé pour ce travail doit satisfaire à des conditions incompatibles avec une telle disposition.

Y) Comme il ne semble pas possible d'éliminer les causes de l'existence de la variation de masse apparente, il faut d'abord chercher à en minimiser autant que possible les effets. Il a été vu que la dissymétrie du montage est un des facteurs les plus importants. Il faut donc s'attacher en premier lieu à réaliser un montage expérimental aussi symétrique que possible (symétrie de la géométrie et symétrie des distributions de température). Dans le cas présent, le montage a une géométrie symétrique et le four utilisé a été construit de manière à assurer une grande symétrie des distributions de température entre l'échantillon et le contre-poids. Cependant malgré ces précautions, il n'a pas été possible d'éliminer totalement l'effet du flux thermomoléculaire.

§) Enfin il est possible de tracer des courbes d'étalonnage. En effet, pour une géométrie, un gaz et une température du four donnés, la courbe représentative de la variation de masse apparente en fonction de la pression ($\Delta M_a = f(p)$) est très reproductible pour une même position relative du four et des nacelles. Cette reproductibilité a été vérifiée expérimentalement. Des courbes d'étalonnage ont donc été réalisées pour les gaz utilisés : CO, O₂, CO₂ et ceci aux températures auxquelles des manipulations ont été effectuées au cours de ce travail. Les courbes d'étalonnage de l'appareil dans le cas du monoxyde de carbone sont présentées sur la figure 4 pour les températures indiquées. Ces courbes permettent d'apporter les corrections indispensables aux mesures gravimétriques.

C. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Afin d'évaluer les performances de la balance décrite ci-dessus, quelques expériences ont été réalisées et elles ont été comparées aux résultats obtenus par la volumétrie.

L'oxyde de nickel utilisé comme adsorbant au cours de ces expériences est obtenu par décomposition thermique sous vide de l'hydroxyde de nickel ⁽³⁷⁾. La préparation de l'échantillon

d'oxyde est effectuée in situ et la déshydratation de chaque échantillon d'hydroxyde employé a été suivie par une gravimétrie. Sur les échantillons d'oxyde préparés sous vide ou, dans certains cas, dans une atmosphère de vapeur d'eau, des adsorptions d'oxygène ou d'eau ont été réalisées.

1) Déshydratation de l'hydroxyde de nickel.

Cette déshydratation a été suivie sous vide poussé (10^{-6} torr) ou sous une pression constante de vapeur d'eau (4,6 torr). Dans les deux cas, l'équilibre gravimétrique est très long à obtenir (jusqu'à 8 jours) lorsqu'une grande sensibilité (1 μ m) est utilisée. Le poids des échantillons d'hydroxyde utilisés est dans tous les cas voisin de 100 mg.

a) Déshydratation sous vide.

Le processus expérimental suivi pour toutes les expériences est le suivant : l'échantillon d'hydroxyde de nickel est tout d'abord dégazé ($p = 10^{-6}$ torr) à température ambiante pendant plusieurs heures. L'équilibre gravimétrique atteint, la température du four est élevée progressivement jusqu'à 100-110°C, température à laquelle le produit, toujours sous vide, est maintenu une dizaine d'heures. La température est ensuite portée à la valeur choisie pour suivre la déshydratation (200, 250 ou 300°C).

La déshydratation de l'hydroxyde semble débiter vers 170-180°C. Cependant, par suite de la grande inertie thermique du four utilisé, il n'a pas été possible, à partir de l'enregistrement de la masse du produit en fonction du temps, d'obtenir une cinétique isotherme de la déshydratation.

La déshydratation in vacuo de l'hydroxyde de nickel n'est pas complète à des températures comprises entre 200 et 300°C (38). Selon la température choisie, l'oxyde de nickel obtenu a une composition qui varie de NiO, 0,13 H₂O (à 200°C), à NiO, 0,031 H₂O (à 300°C). Le degré d'hydratation résiduelle des différents échantillons préparés est donné dans le tableau I, ainsi qu'à titre de comparaison celui trouvé par d'autres expérimentateurs (39).

Le degré d'hydratation résiduelle est plus faible pour les échantillons préparés au cours de ce travail que dans les travaux cités. Le désaccord est probablement dû au fait que la balance utilisée dans ce travail est beaucoup plus sensible que les balances

TABLEAU I

Température de déshydratation (°C)	Degré d'hydratation (ce travail) mole H_2O par mole NiO	Degré d'hydratation (autres expérimentateurs) mole H_2O par mole NiO
200	0,122 à 0,134	0,16 (39)
240	0,088	0,13 (39)
250	0,085 à 0,087	
300	0,031	0,07 (39)

Mac Bain utilisées dans les travaux antérieurs (38,39) et par suite la durée pendant laquelle la déshydratation a pu être suivie jusqu'à poids constant au cours des expériences présentes est toujours plus longue que dans les études antérieures. Au cours de ces expériences, il est admis que la masse initiale d'hydroxyde de nickel utilisée est celle de l'échantillon mesurée à 180°C pendant la lente montée du four. Ce choix a été dicté par le souci d'effectuer un dégazage aussi complet que possible du produit de départ sans, cependant, que la déshydratation ne se produise (si la température de 180°C est maintenue, un échantillon de 1 g d'hydroxyde subit une perte de poids régulière de 100 µg/h, ce qui indique que la déshydratation commence lentement à cette température). A 180°C, l'existence d'impuretés volatiles résiduelles est néanmoins possible et pourrait expliquer les petites différences notées dans le tableau I pour une même température de déshydratation. Cette hypothèse est confirmée par le fait que les pertes de poids observées entre la température ambiante et 150°C (sous vide) sont variables d'un échantillon à l'autre (de 0,7 à 1,3 % du poids d'hydroxyde pris à température ambiante sous air), bien que tous proviennent du même lot d'hydroxyde conservé sous vide dans un dessiccateur. Ces différences peuvent provenir de la durée pendant laquelle l'hydroxyde s'est trouvé à l'air avant la mise en marche de l'expérience.

Notons qu'il n'est pas possible avec le système utilisé de voir la couleur du produit après la déshydratation. Tout déplacement du four est, en effet, impossible lorsque les tubes de la balance sont fixés.

b) Déshydratation sous vapeur d'eau.

Dans ce cas, l'échantillon d'hydroxyde est tout d'abord

dégazé sous vide ($p \approx 10^{-6}$ torr) à température ambiante, puis sa température est élevée à 100°C , un piège refroidi à la température de l'azote liquide est placé dans le circuit d'évacuation. Une ampoule contenant de l'eau distillée et dégazée par ébullition sous vide est alors mise en communication avec l'appareil, de telle sorte que de l'eau distille et se condense dans le piège maintenu à la température de l'azote liquide. Le piège est ensuite réchauffé jusqu'à 0°C par un mélange eau-glace de façon à ce que la pression de vapeur d'eau dans l'enceinte soit de 4,6 torr. La température de l'échantillon d'hydroxyde est alors progressivement élevée jusqu'à 150°C puis à 240°C , température choisie pour suivre la déshydratation.

Bien que la déshydratation sous vapeur d'eau commence vers 210°C , la vitesse de déshydratation ne devient appréciable que vers 240°C (39). La masse initiale de l'hydroxyde est choisie dans cette expérience comme étant celle de l'hydroxyde à 210°C . Dans ces conditions, l'oxyde de nickel obtenu a une formule brute qui varie de $\text{NiO}, 0,163 \text{ H}_2\text{O}$ à $\text{NiO}, 0,166 \text{ H}_2\text{O}$. Il contient plus d'eau résiduelle que l'oxyde de nickel préparé sous vide à 200°C ($\text{NiO}, 0,130 \text{ H}_2\text{O}$). La formule indiquée dans le travail de référence (39) pour l'oxyde de nickel préparé dans des conditions similaires est $\text{NiO}, 0,23 \text{ H}_2\text{O}$.

La vitesse de déshydratation de l'hydroxyde sous vapeur d'eau à 240°C est beaucoup plus lente que celle de l'hydroxyde sous vide à 200°C . Après une évolution assez rapide du poids, un état de quasi équilibre est atteint (48 heures) et l'évolution du poids se fait alors très lentement ($10 \mu\text{g/h}$ pour 1 g de produit). Le poids final de l'oxyde est celui mesuré après 48 heures de déshydratation.

2) Adsorption d'eau sur l'oxyde de nickel.

Des expériences d'adsorption d'eau par des échantillons d'oxyde de nickel préparés en présence de vapeur d'eau ou sous vide ont été effectuées.

a) Un échantillon d'oxyde de nickel est préparé à 240°C sous 4,6 torr de vapeur d'eau ($\text{NiO}, 0,16 \text{ H}_2\text{O}$). Il est ensuite refroidi de 240°C à 30°C en présence de la même pression de vapeur d'eau. Durant ce refroidissement, l'échantillon adsorbe de l'eau, l'augmentation de poids est de $48,8 \mu\text{g/g NiO}$ (dans ce qui suit les

poids d'eau sont rapportés à 1 g d'oxyde de nickel totalement déshydraté). A 30°C la pression de vapeur d'eau dans l'enceinte est augmentée jusqu'à 20 torr par élévation de la température du piège. Cette augmentation de pression se traduit par une nouvelle augmentation du poids de l'échantillon de 38,2 mg/g NiO, augmentation de poids très rapide. L'augmentation de poids de l'échantillon du fait de l'adsorption d'eau est donc de 87 mg/g NiO. Le piège est refroidi de nouveau à 0°C, une perte de poids de 10,9 mg/g NiO est observée, ce qui montre que toute l'eau adsorbée lors de l'élévation de pression n'est pas désorbée par une diminution de pression. L'échantillon est alors mis sous vide, à 30°C, en présence d'un piège à azote liquide ; une désorption très rapide est notée, la perte de poids étant alors de 62,5 mg/g NiO. A cette étape de l'expérience le produit conserve encore 13,6 mg H₂O/g NiO. La température de l'échantillon est élevée progressivement et à 160°C le bilan gravimétrique fait apparaître que toute l'eau adsorbée précédemment a été désorbée. Si la température est encore accrue, l'échantillon perd encore du poids, ce qui laisse penser que l'échantillon perd alors une partie de l'eau qui restait initialement fixée (NiO, 0,16 H₂O). A 200°C, il est possible d'attribuer au produit la composition globale NiO, 0,13 H₂O, c'est-à-dire la même que celle du produit préparé directement à 200°C sous vide (tableau I). Les variations de poids de l'échantillon au cours de cette expérience sont schématisées sur la figure 8 : la quantité d'eau fixée sur l'échantillon est portée en ordonnée et la température en abscisse. A 240°C la quantité d'eau indiquée correspond à la quantité d'eau qui reste fixée sur l'échantillon d'oxyde et qui correspond à la quantité indiquée dans la formule brute du produit (NiO, 0,16 H₂O).

L'eau fixée sur l'échantillon d'oxyde de nickel, tant lors de la diminution de température que lors de l'accroissement de la pression de vapeur d'eau à 30°C est entièrement désorbable. Une grande partie (plus de 70 %) de cette eau, désorbée lors de la mise sous vide; est faiblement liée à la surface de l'échantillon. L'autre partie est plus fortement liée puisqu'il faut élever la température jusqu'à 160°C pour la désorber complètement. Si la température de l'échantillon, sous vide, est accrue jusqu'à 200°C, l'échantillon perd une partie de l'eau qui était encore fixée après la déshydratation à 240°C sous vapeur d'eau (NiO, 0,16 H₂O). Ceci serait en accord avec l'hypothèse de Marcellini et Teichner ⁽³⁹⁾ selon laquelle

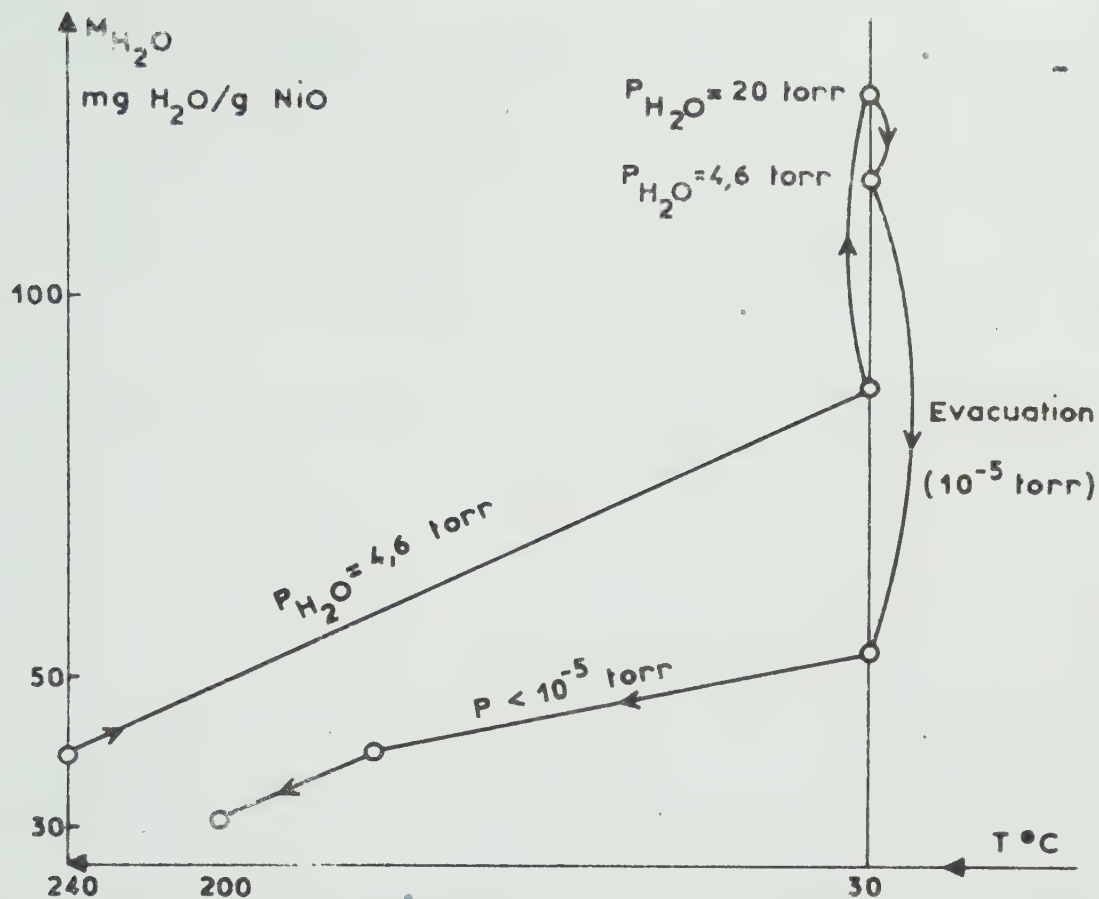


Figure 8 - Variations de la teneur en eau d'un échantillon d'oxyde de nickel (préparé à $240^{\circ}C$ sous vapeur d'eau) en fonction des conditions de pression et de température.

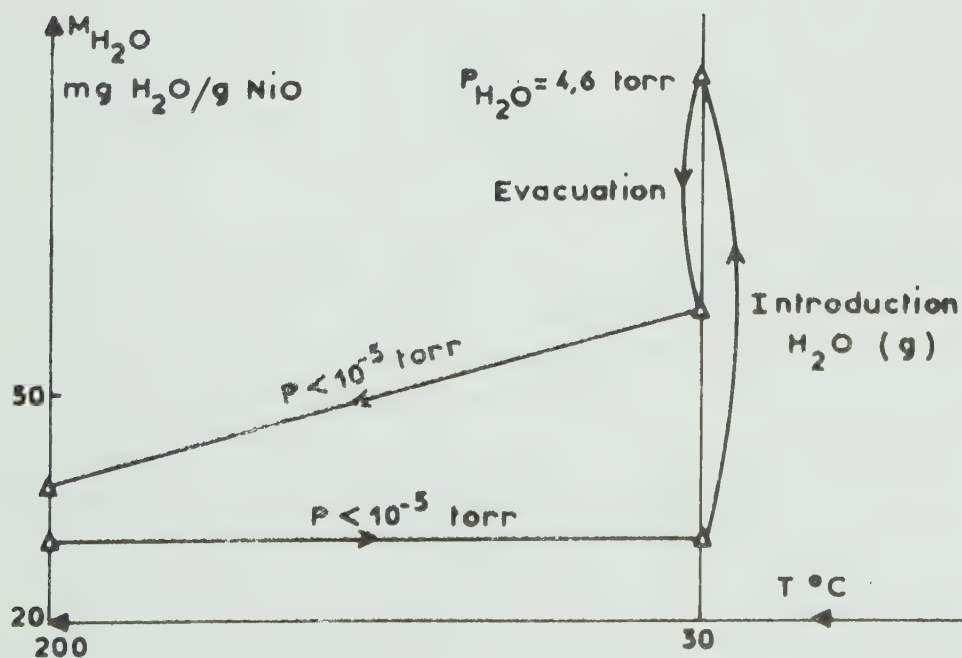


Figure 9 - Variations de la teneur en eau d'un échantillon d'oxyde de nickel (préparé à $200^{\circ}C$ sous vide) en fonction des conditions de pression et de température.

la présence d'une pression de vapeur d'eau au-dessus de l'échantillon d'hydroxyde de nickel lors de sa déshydratation ralentit considérablement l'évolution de cette déshydratation. La pression de vapeur d'eau étant éliminée, l'échantillon d'hydroxyde tend à acquies les caractéristiques qu'il aurait eues à la même température sous vide et notamment le même degré de déshydratation.

β) Un échantillon d'oxyde de nickel est préparé à 200°C sous vide. Après déshydratation de l'hydroxyde, le produit obtenu répond à la formule brute $\text{NiO} \cdot 0,128 \text{ H}_2\text{O}$ (il contient donc 30,84 mg $\text{H}_2\text{O/g NiO}$, fig. 9). La température de cet échantillon est abaissée de 200 à 30°C, sous vide ($p \simeq 2$ ou 3×10^{-6} torr). A 30°C, il est mis en présence de vapeur d'eau dont la pression est de 4,6 torr. Dans ces conditions, une prise de poids de 57,49 mg/g NiO est observée. Ainsi dans les mêmes conditions de pression de vapeur d'eau (4,6 torr), cet échantillon adsorbe plus d'eau que l'échantillon d'oxyde de nickel préparé à 240°C en présence de vapeur d'eau (8,69 mg $\text{H}_2\text{O/g NiO}$ en plus). l'équilibre gravimétrique étant établi, l'échantillon est remis sous vide à 30°C ; il subit une perte de poids rapide de 31,68 mg/g NiO. La température du four est élevée progressivement jusqu'à 200°C, l'échantillon étant maintenu sous vide. Entre 30 et 200°C l'échantillon subit une perte de poids de 51,17 mg/g NiO. Le bilan gravimétrique laisse apparaître un excédent de 6,32 mg $\text{H}_2\text{O/g NiO}$, soit 11 % de la quantité d'eau qui a été fixée initialement (ceci correspond à un taux de recouvrement de 0,13). La fixation d'eau sur cet échantillon n'est donc pas réversible. Les variations de masse de l'échantillon sont représentées sur la figure 9.

Il ressort de ces deux expériences que l'oxyde de nickel préparé sous vide fixe l'eau de façon plus énergique que l'oxyde de nickel préparé sous vapeur d'eau. Le fait que l'oxyde préparé sous vide à 200°C fixe de façon assez forte des molécules d'eau, certaines n'étant pas désorbables à 200°C sous vide, permet de supposer que lors de la déshydratation de l'hydroxyde, des molécules d'eau issues de la déshydratation d'hydroxyde peuvent rester fixées sur l'oxyde déjà formé.

La différence de réactivité, vis-à-vis de l'eau, de l'oxyde de nickel selon son mode de préparation a été confirmée par une étude microcalorimétrique (40).

3) Adsorption d'oxygène sur l'oxyde de nickel.

L'adsorption d'oxygène a été suivie sur des échantillons d'oxyde de nickel préparés sous vide à diverses températures (200, 250 et 300°C) et les résultats des mesures gravimétriques ont été comparés aux résultats obtenus par volumétrie.

a) Données volumétriques.

Les données volumétriques (10,16) concernant l'adsorption à 200°C d'oxygène sur l'oxyde de nickel sont rassemblées dans le tableau II et sur la figure 10.

Tableau II

Température d'élaboration de l'échantillon de NiO (°C)	Température d'adsorption de l'oxygène (°C)	V_{O_2} adsorbé (cm^3/g) pour $p_{O_2} = 2$ torr
200	200	6 à 6,5
250	200	5,94

Il apparaît d'après le tableau II que lorsque la température de préparation de l'échantillon d'oxyde de nickel croît, la quantité d'oxygène adsorbé à une même température décroît légèrement.

La courbe A de la figure 10 représente l'isotherme d'adsorption à 200°C de l'oxygène sur un échantillon d'oxyde de nickel préparé à 200°C, selon la représentation de Freundlich :

$$\log V_{ads} = f(\log p_{\text{équilibre}})$$

Cette courbe, déterminée par volumétrie, présente une cassure (a). Avant la cassure, l'oxygène s'adsorbe sous forme ionique de façon irréversible et après la cassure, l'oxygène s'adsorbe sous forme moléculaire en partie réversiblement ⁽⁹⁾.

b) Mesures gravimétriques.

Trois échantillons différents d'oxyde de nickel, préparés respectivement à 200, 250 et 300°C, ont été utilisés. L'adsorption d'oxygène a été suivie soit à 200°C, soit à 290°C par l'admission répétée de doses d'oxygène au contact d'un échantillon de NiO. Le tableau III donne la température de préparation sous vide de chaque échantillon, la température à laquelle a été effectuée l'adsorption



Figure 10 - Isothermes d'adsorption d'oxygène sur NiO à 280°C (échantillon n° 1 du tableau III).

d'oxygène, la quantité adsorbée pour une pression d'oxygène de 2 torr.

Tableau III

Echantillon	Température d'élaboration (°C)	Température d'adsorption (°C)	Quantité d'oxygène adsorbée ($p_{O_2} = 2$ torr)	
			mg/g	cm ³ /g
1	200	200	2,9	2
2	250	200	4,2	2,94
3	300	290	7,15	5

La courbe B de la figure 10 représente l'isotherme d'adsorption de l'oxygène pour l'échantillon n° 1.

L'expérience qui a permis de déterminer, par volumétrie, l'isotherme d'adsorption de l'oxygène sur un échantillon d'oxyde de nickel à 200°C (courbe A, figure 10) a été suivie simultanément par microcalorimétrie ⁽¹⁰⁾. Les thermogrammes traduisant le dégagement de chaleur qui accompagne l'adsorption de chaque dose d'oxygène n'ont pas la même forme avant la cassure (a) de l'isotherme et après cette cassure. Avant la cassure les thermogrammes indiquent que le dégagement de chaleur est rapide alors qu'après la cassure le dégagement est lent. Les courbes gravimétriques obtenues pour l'adsorption de chaque dose d'oxygène sur les échantillons 1, 2 et 3 ont été examinées. Ces courbes sont de trois types, le passage de l'une à l'autre se faisant de façon continue. Pour les premières doses d'oxygène (jusqu'en c sur l'isotherme B, fig. 10), les courbes gravimétriques ont la forme représentées sur la figure 11 a : après une brusque variation de masse qui se produit immédiatement après l'introduction du gaz réactif, la courbe passe par un maximum et atteint un palier. Pour ces courbes l'équilibre gravimétrique est rapidement atteint (30 à 60 minutes). Les courbes gravimétriques suivantes (points représentatifs compris entre c et d sur l'isotherme B, fig. 10) ne présentent plus de maximum (fig. 11 b). Enfin, l'adsorption des dernières doses d'oxygène (points représentatifs au-delà de d sur l'isotherme B, fig. 10) produit une évolution très lente du poids de l'échantillon (fig. 11 c). De même que les thermogrammes, les courbes gravimétriques montrent que l'adsorption de l'oxygène par l'échantillon est beaucoup plus rapide avant la cassure de l'isotherme (point b, courbe B, fig. 10) qu'après la cassure.

Dans une autre expérience, l'oxygène a été introduit 50

une seule fois (durée de l'introduction 3 minutes ; pression d'oxygène entre 3 et 4 torr), et non plus par doses successives comme dans les expériences précédentes, au contact d'un échantillon d'oxyde de nickel préparé à 200°C sous vide et maintenu à 200°C. La courbe gravimétrique obtenue lors de cette expérience est représentée sur la figure 12. Elle passe par un maximum pour lequel la variation de masse est $\Delta M_{\max}$, après avoir subi l'effet du flux thermomoléculaire qui s'est traduit par la perte de masse ΔM_a . Une perte de masse est ensuite observée, perte de masse lente et telle que l'équilibre gravimétrique devient long à obtenir (> 10 heures).

c) Discussion des résultats.

Les courbes qui correspondent à l'adsorption des premières doses d'oxygène (fig. 11 a) révèlent l'existence de plusieurs phénomènes successifs ou simultanés concurrents. La première variation de masse, ΔM_a , est très rapide et suit immédiatement l'introduction du gaz. Elle est due à la variation de l'effet du flux thermomoléculaire correspondant à l'établissement de la pression initiale d'oxygène p_i . Puis très rapidement l'adsorption de l'oxygène par l'échantillon se manifeste. Cependant la courbe enregistrée ne tend pas asymptotiquement vers la valeur finale ΔM puisqu'elle passe par un maximum avant d'atteindre l'équilibre traduisant une variation de masse, ΔM , par rapport à la masse initiale de l'échantillon. Ce maximum ne peut s'expliquer que par l'existence d'effets concurrents : l'adsorption d'oxygène conduit à une augmentation de la masse de l'échantillon et à l'abaissement de la pression de l'oxygène. Cet abaissement de pression tend à faire décroître l'effet du flux thermomoléculaire (si $p < 5 \times 10^{-2}$ torr) et se traduit par conséquent par une augmentation de la masse apparente de l'échantillon. Ces deux effets conduisent à un accroissement de masse de l'échantillon et ne peuvent expliquer le maximum observé sur les courbes. Il faut donc admettre que l'échantillon subit simultanément le gain de masse provoqué par la fixation de l'oxygène et une perte de masse due au départ d'une substance volatile qu'il contient encore. Pour les courbes du deuxième type (fig. 11 b), le flux thermomoléculaire, seul, se manifeste de façon visible en même temps que l'adsorption d'oxygène. En ce qui concerne les courbes du troisième type (fig. 11 c), seul un gain de masse est observé. Le flux thermomoléculaire existe encore, mais il n'est plus décelable sur les courbes. Pour ces deux types de courbes il n'est pas possible de mettre en évidence le départ d'une substance volatile par le seul exa-

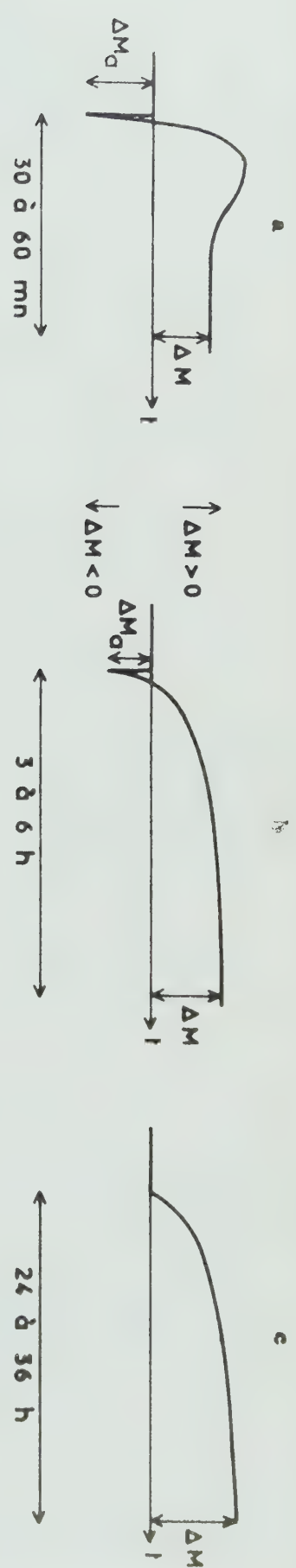


Figure 11 - Forme des courbes gravimétriques enregistrées lors de l'adsorption de faibles doses d'oxygène.

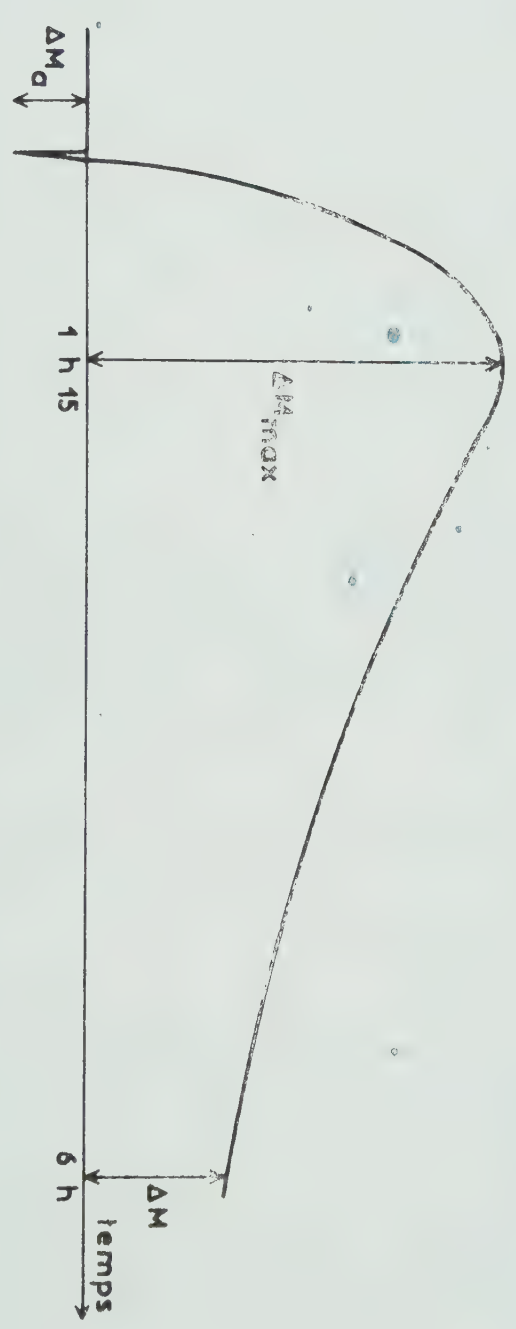


Figure 12 - Courbe gravimétrique enregistrée lors de l'adsorption d'une forte dose d'oxygène.

men de ces courbes. Par contre, la courbe gravimétrique obtenue lors de l'adsorption d'une forte dose d'oxygène (fig. 12) ne peut s'expliquer que par l'existence des trois effets décrits pour les courbes du premier type (fig. 11 a). Le maximum de cette courbe est atteint 75 minutes après le début de l'introduction de l'oxygène et correspond à une prise de poids de 3,19 mg/g d'échantillon. Après 6 heures, la prise de poids n'est plus que de 2,53 mg/g. L'effet du flux thermomoléculaire se manifeste immédiatement après l'introduction du gaz et conduit à la perte de masse ΔM_a . La variation de masse apparente due au flux thermomoléculaire provoqué par la variation de pression de l'oxygène au cours de l'adsorption ne peut atteindre au maximum qu'une dizaine de microgrammes. La perte de masse observée après le maximum ne peut provenir que du départ d'impuretés volatiles de l'échantillon. L'hypothèse d'une erreur associée à l'appareillage doit être écartée car la même expérience d'adsorption d'une forte dose d'oxygène par un échantillon d'oxyde de nickel suivie avec une balance Mac Bain a conduit au même résultat qu'avec la balance Cahn : la variation de masse observée au cours de l'adsorption passe par un maximum puis décroît.

Comparons les courbes A et B de la figure 10 qui représente deux isothermes d'adsorption d'oxygène à 200°C sur des échantillons d'oxyde de nickel préparés à 200°C sous vide. La courbe A correspond à une détermination volumétrique des quantités d'oxygène adsorbées et la courbe B à une détermination gravimétrique sur l'échantillon n° 1 du tableau III. L'examen de ces courbes montrent que qualitativement les résultats sont les mêmes dans les deux cas, mais que quantitativement ils diffèrent. Le tableau IV rassemble les données des deux expériences.

Tableau IV

Méthode	$V_{O_2}(\text{ads})$ à la cassure (cm^3/g)	p_{O_2} à la cassure (torr)	$V_{O_2}(\text{ads})$ ($p_{O_2} = 2$ torr) (cm^3/g)
Volumétrie (Courbe A)	5,54	$1,3 \times 10^{-3}$	6,5
Gravimétrie (Courbe B)	0,53	$1,2 \times 10^{-3}$	2

La quantité d'oxygène déterminée par gravimétrie est très inférieure à la quantité d'oxygène déterminée par volumétrie.

La perte, par l'échantillon d'oxyde de nickel, d'une substance volatile pendant l'adsorption d'oxygène permet de rendre compte des courbes gravimétriques enregistrées et explique la divergence qui existe entre la volumétrie et la gravimétrie. Cette substance volatile ne peut être que l'eau résiduelle que contient l'échantillon. Comme il a été vu, la déshydratation sous vide de l'hydroxyde de nickel n'est pas complète (même à 300°C). A 200°C l'oxyde de nickel obtenu répond à la formule brute $\text{NiO}, 0,13 \text{ H}_2\text{O}$, c'est-à-dire qu'un gramme d'échantillon d'oxyde contient encore 31 mg d'eau. L'oxyde préparé à 300°C contient encore 7,7 mg d'eau par gramme. La quantité d'eau contenue dans les échantillons est donc suffisante pour expliquer les différences observées entre la gravimétrie et la volumétrie. Elle permet également de rendre compte de la perte de masse observée lors de l'introduction d'une forte dose d'oxygène.

Le tableau III indique que le gain de masse résultant observé lors de l'adsorption d'oxygène croît lorsque la température d'élaboration de l'échantillon est plus élevée. Or, la détermination volumétrique de la quantité d'oxygène adsorbée montre au contraire que cette quantité décroît lorsque la température d'élaboration de l'oxyde croît. Cette différence entre les résultats gravimétriques et volumétriques s'explique par le fait que plus la température d'élaboration de l'oxyde est élevée, moins le produit contient d'eau résiduelle. Par conséquent, le bilan gravimétrique [(adsorption oxygène) - (perte d'eau)] se traduit par une prise de poids apparemment plus importante, l'eau se désorbant en quantité moindre. Il est à remarquer que le supplément de prise de poids noté entre les échantillons 1 et 2 (tableau III) ne peut s'expliquer par la présence d'une plus grande quantité de nickel métallique dans l'échantillon préparé à 250°C. Un calcul tenant compte des dosages du nickel (41, 42) présent dans les échantillons ne pourrait expliquer que 10 % de l'excédent de poids noté entre les deux échantillons.

Les résultats gravimétriques et volumétriques exposés précédemment montrent donc que lors de l'adsorption de l'oxygène des molécules d'eau peuvent être chassées de la surface de l'oxyde par des molécules d'oxygène. Le dégagement de chaleur accompagnant l'adsorption de l'oxygène étant important (de l'ordre de 110 kcal/mole O_2 pour les premières doses ⁽¹⁰⁾), il est possible de supposer que l'élévation de température de la surface de l'échantillon amenée par la chimisorption de l'oxygène est la cause de la désorption de molécules d'eau. D'ailleurs, d'après le tableau IV, il apparaît que la quantité

d'oxygène chimisorbé au-delà de la cassure de l'isotherme est sensiblement la même d'après les deux déterminations : $1,36 \text{ cm}^3 \text{ O}_2/\text{g NiO}$ (volumétrie) et $1,45 \text{ cm}^3/\text{g}$ (gravimétrie), alors que les quantités d'oxygène adsorbé avant la cassure sont très différentes ($5,54 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $0,53 \text{ cm}^3/\text{g}$). Ceci montre que le départ de l'eau est relié principalement à l'adsorption ionique de l'oxygène, c'est-à-dire à l'adsorption très exothermique.

Le départ d'eau n'est pas décelable directement par la méthode volumétrique puisque les expériences sont effectuées en présence d'un piège refroidi à la température de l'azote liquide. Une condensation d'eau dans ce piège a cependant été observée après l'adsorption d'oxygène sur des échantillons d'oxyde de nickel à 200°C (43).

Dans le cas de l'adsorption de l'oxygène par l'oxyde de nickel, il apparaît que la méthode gravimétrique ne permet pas de suivre l'adsorption de ce gaz par le solide. Le phénomène enregistré est un phénomène global et seule la résultante des différents effets est observée.

D. CONCLUSIONS.

Un appareillage de mesures gravimétriques destiné à être couplé à un microcalorimètre Tian-Calvet pour des études d'adsorption a été décrit. Les problèmes posés par l'emploi de la microgravimétrie sous faibles pressions ont été examinés et des solutions ont été adoptées pour les résoudre.

Les expériences réalisées ont montré qu'il est possible avec cet appareillage de réaliser des expériences de longue durée à température constante. Son manque de souplesse d'emploi amène cependant quelques difficultés dans son utilisation à température variable.

Si la mise au point technique est satisfaisante, par contre des lacunes apparaissent dans la méthode elle-même. Tout d'abord, l'emploi d'une balance conjointement avec le microcalorimètre amène à utiliser simultanément deux échantillons différents de l'adsorbant. Ceci apporte des complications tant au niveau de l'appareillage que dans la réalisation des expériences. De plus, la gravimétrie conduit à l'observation d'un phénomène global associé à l'interaction gaz-solide. La comparaison des résultats gravimétriques et volumétriques peut cependant conduire à des résultats intéressants. Cependant, le fait que par gravimétrie l'observation du phénomène qui doit être suivi puisse être masquée ou perturbée par des effets secondaires

rend cette technique peu apte à une utilisation conjointe avec la microcalorimétrie.

CHAPITRE II

DÉTERMINATION VOLUMÉTRIQUE DES QUANTITÉS DE GAZ ADSORBÉ

La détermination volumétrique des quantités de gaz adsorbé ne nécessite qu'un appareillage simple et peu onéreux. C'est une méthode précise mais de nombreux facteurs peuvent influencer sur sa précision. Il faut donc apporter un maximum de soins aux étalonnages de l'appareil et affecter les mesures, si besoin, des facteurs de correction nécessaires (44).

1. DIFFICULTÉS PRÉSENTÉES PAR LA VOLUMÉTRIE SOUS FAIBLES PRESSIONS ET À TEMPÉRATURES ÉLEVÉES.

Sous faibles pressions et à températures élevées, la détermination des quantités de gaz adsorbé est délicate (44) car plusieurs paramètres peuvent influencer sur la précision des mesures. Certains de ces paramètres sont relatifs à l'appareillage lui-même et d'autres sont relatifs aux conditions de température et de pression régnant dans l'enceinte.

1) Facteurs relatifs à l'appareillage :

Lorsque les mesures de pressions sont effectuées avec une jauge de MacLeod, il importe de tenir compte des effets amenés par la dépression capillaire, les hauteurs des ménisques et les variations de température. Pendant les mesures la jauge de MacLeod doit être isolée de tout piège à azote liquide de manière à éviter les effets perturbateurs provoqués par la diffusion des vapeurs de mercure (45).

L'utilisation d'une jauge de MacLeod impose de plus d'avoir un appareil dont le volume soit grand de façon à limiter les erreurs amenées par la compression due à la montée de mercure dans la branche latérale lors des mesures. Cette nécessité est un peu en contradiction avec le fait que le volume de l'appareil ne doit pas être trop grand pour que les mesures des quantités de gaz adsorbé (qui sont de quelques mm^3 à quelques cm^3) soient précises. Par

ailleurs l'erreur commise sur l'étalonnage de la partie de l'appareil contenant le solide adsorbant par détente, dans cette partie, d'une quantité de gaz connue renfermée dans la partie de l'appareil comportant la jauge, est minimale si les volumes de chaque partie sont sensiblement identiques.

Par ailleurs, l'adsorption du gaz réactif par les parois de l'enceinte risque également de fausser les résultats. Les étalonnages de volume ont donc été effectués avec les gaz réactifs utilisés par la suite afin de tenir compte de ce phénomène.

2) Effet thermomoléculaire ou effusion thermique.

Dans un appareil volumétrique classique, la détermination des pressions d'équilibre est effectuée au moyen d'un manomètre qui se trouve à la température ambiante alors que l'adsorbant se trouve à une température souvent bien différente. Dans de telles conditions, la pression régnant au-dessus du produit n'est pas toujours celle mesurée avec le manomètre (27,34,46).

Considérons une masse de gaz enfermée dans deux ballons reliés par un tube. Cette masse de gaz atteint un équilibre tel que en chaque point la pression soit la même si en chaque point la température est la même. Pour des pressions suffisamment élevées (> 10 torr) la pression reste la même dans tout l'appareil même si l'un des ballons est chauffé. Mais en dessous d'une certaine pression critique qui dépend du libre parcours moyen, λ , des molécules du gaz et du diamètre, d , du tube soumis au gradient de température, la pression d'équilibre est toujours plus grande dans la partie chaude que dans la partie froide et ceci aussi longtemps que la différence de température est maintenue. Reynolds (34) a montré que les pressions d'équilibre dans les deux ballons sont liées par la relation [2] déjà introduite au chapitre précédent :

$$\frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \quad [2]$$

T_1 et T_2 sont les températures absolues des deux ballons et p_1 , p_2 les pressions correspondantes.

Maxwell (46) et Knudsen (26) reprirent l'étude de ce phénomène. Knudsen montra que la pression en chaque point de l'enceinte est donnée par la relation :

$$p = \pi N m \frac{v^2}{8} \quad [7]$$

Dans cette relation Knudsen tient compte de la distribution des vitesses des molécules proposée par Maxwell, N étant le nombre de molécules par unité de volume à la température T , m la masse d'une molécule et v la vitesse moyenne des molécules. La condition d'équilibre n'est plus établie en considérant l'égalité des pressions mais en considérant l'égalité du nombre de molécules qui traversent l'unité de surface d'une section du tube perpendiculaire au gradient de température. Knudsen montra aussi que la relation [2] n'est valable que lorsque le libre parcours moyen des molécules est très grand devant le diamètre du tube ($\lambda \gg d$).

Selon Knudsen ⁽²⁷⁾ le phénomène de l'effusion thermique est provoqué par l'existence de deux flux opposés des molécules dans le gaz. Un flux axial, dirigé de la partie chaude vers la partie froide, correspond au passage normal des molécules entre les deux parties chaude et froide. Un deuxième flux, dit flux de surface, existe le long des parois et est dirigé en sens inverse du premier. Il est dû au fait que les quantités de mouvement reçues par les parois lors des collisions des molécules venant de la partie chaude sont supérieures aux quantités de mouvement cédées par les molécules venant de la région la plus froide. D'après le principe de l'action et de la réaction, il apparaît une force tangentielle aux parois, force qui tend à conduire les molécules de la région la plus froide à la région la plus chaude.

Ce double mouvement des molécules doit exister à toutes les pressions mais ne peut avoir une importance qu'aux basses pressions, lorsque la loi de Poiseuille qui régit l'écoulement des molécules n'est pas valable. L'importance des flux de molécules est limitée par la fréquence des collisions entre les molécules et par suite l'épaisseur de la couche de surface ne peut être supérieure à la grandeur du libre parcours moyen. Par suite lorsque la pression croît, le flux axial devient prépondérant et finalement il y a égalité de pression dans tout l'appareil.

En conservant les notations précédentes, lorsque la pression croît depuis les très faibles pressions ($< 10^{-6}$ torr) jusqu'aux plus fortes pressions le rapport p_1/p_2 varie de $\sqrt{T_1/T_2}$ jusqu'à 1, c'est-à-dire :

$$\frac{\lambda}{d} \gg 1 \quad \frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \quad \frac{\lambda}{d} \ll 1 \quad \frac{p_1}{p_2} = 1$$

Lorsque λ est du même ordre de grandeur que d , c'est-à-dire dans le domaine des pressions intermédiaires, la valeur du

rapport p_1/p_2 est plus complexe. Une première relation, empirique, fut proposée par Weber et Schmidt ⁽⁴⁸⁾ pour l'hélium, puis elle a été étendue à d'autres gaz (H_2 et A) avec quelques modifications ⁽⁴⁹⁾. Puis Liang ⁽²⁸⁾, à partir de données expérimentales, a établi une relation semi-empirique applicable à de nombreux gaz. Son équation a été reprise et généralisée ^(35,50,51). Il est possible de l'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{Ay^2 + By + C \sqrt{y} + D \sqrt{T_1/T_2}}{Ay^2 + By + C \sqrt{y} + 1} \quad [8]$$

L'équation [4] du chapitre précédent est une application de l'équation [8] qui est la forme la plus générale de l'expression du rapport p_1/p_2 . Dans l'équation [8] $y = p_2 d$; A, B, C sont constantes pour un gaz donné, mais leur valeur diffère légèrement selon les auteurs ^(35,51).

La pression régnant dans la partie la plus chaude est donc différente de celle régnant dans la partie la plus froide. Le nombre de molécules par unité de volume dans chaque région est donc différent. Les mesures des quantités de gaz adsorbé semblent donc devoir être corrigées de l'effusion thermique. Certains auteurs montrent l'importance des corrections à apporter tant sur les quantités de gaz adsorbé ⁽⁵²⁾ que sur les valeurs de mesures complémentaires et notamment sur des chaleurs d'adsorption ⁽¹³⁾.

B. METHODE ET APPAREILLAGE.

La méthode utilisée est la méthode volumétrique statique, c'est-à-dire que l'enceinte où sont effectuées les adsorptions a un volume constant connu et que la quantité de gaz adsorbé est déterminée à partir des variations de la pression dans cette enceinte. Le gaz est introduit par doses successives connues.

L'appareil volumétrique (fig. 13) est relié à un groupe de pompage comportant une pompe à palettes et une pompe à diffusion de mercure. Une jauge de MacLeod à tube calibré de 4,96 mm de diamètre a été choisie comme manomètre. Le domaine des pressions mesurables s'étend de 10^{-5} à 3 torr.

L'appareil volumétrique proprement dit est constitué de deux parties : l'une, comprise entre les robinets R_0 et R_1 (partie "jauge"), comporte la jauge de MacLeod et une burette à gaz. Cette partie est reliée à la réserve de gaz par l'intermédiaire d'une

jauge à ionisation

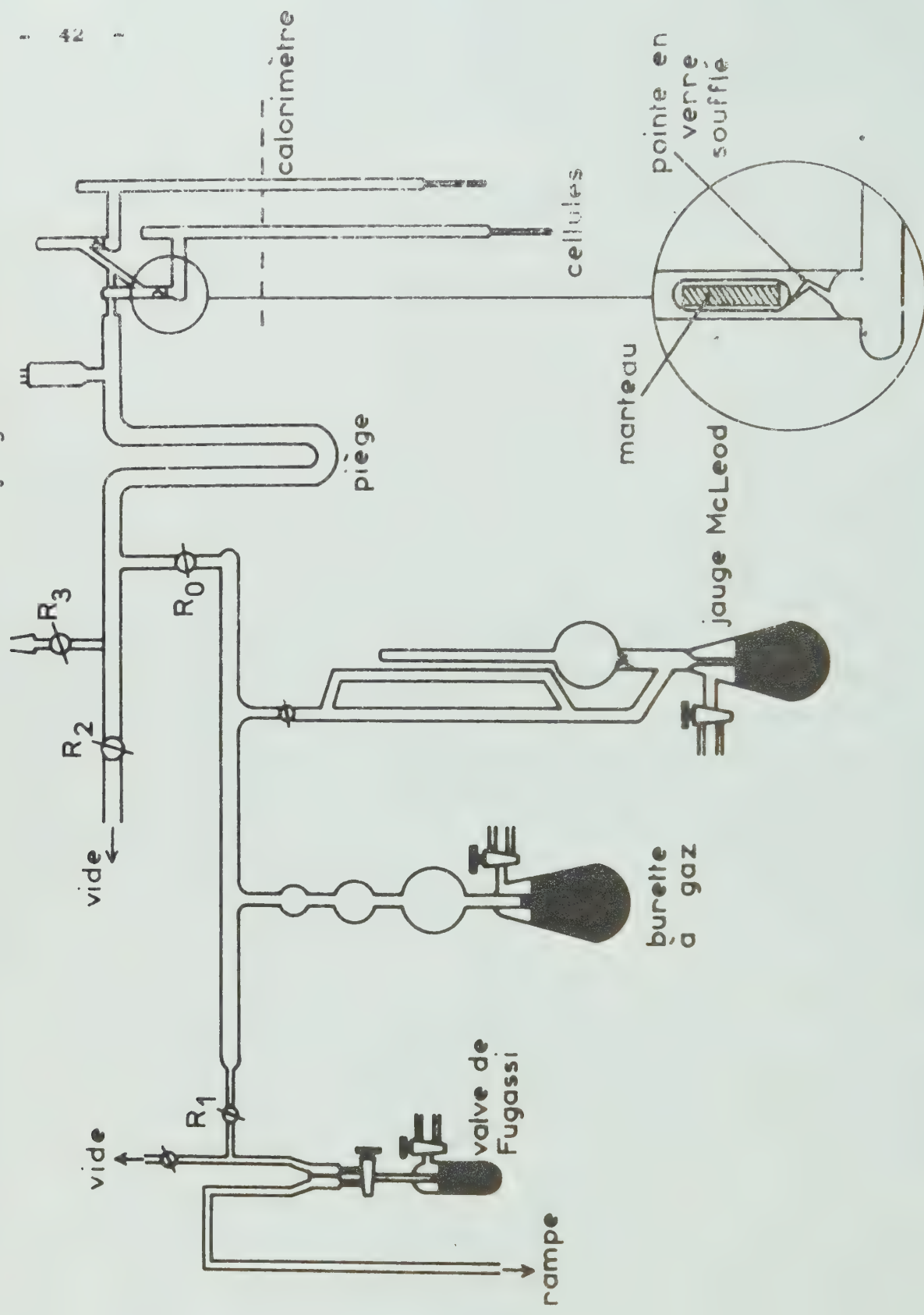


Figure 13 - Appareil volumétrique.

valve de Fugassi. La deuxième partie, limitée par les robinets R_0 et R_2 (partie "cellules") comprend les cellules d'adsorption, une jauge à ionisation, un piège et un robinet R_3 muni d'un rodage sur lequel peut s'adapter une ampoule à prélèvements pour analyses au spectromètre de masse.

Les divers robinets sont des robinets en verre rodé graissés. Cependant, de nombreux solides adsorbants peuvent être réduits par les vapeurs de graisse aux températures élevées (400-500°C) utilisées. Cette modification du solide est particulièrement néfaste dans le cas de l'étude de l'adsorption de l'oxygène. Aussi, il a été nécessaire de protéger le solide adsorbant des vapeurs de graisse. Cette protection peut être réalisée par un piège refroidi à la température de l'azote liquide à condition qu'aucune partie graissée ne soit placée entre le piège et l'échantillon. Au cours des expériences, l'échantillon (bioxyde de titane) est préparé dans la cellule d'adsorption sur un autre appareil qui peut comporter des parties graissées puisque le traitement préliminaire est un traitement réducteur. La cellule est ensuite scellée sous vide puis placée dans le microcalorimètre. Elle est reliée à l'appareil volumétrique par l'intermédiaire du dispositif entouré d'un cercle sur la figure 13. Il s'agit essentiellement d'une pointe effilée à parois minces qui peut être brisée grâce à un barreau de fer noyé dans du pyrex manoeuvré de l'extérieur au moyen de petits aimants. Par raison de symétrie la cellule calorimétrique témoin est équipée de la même façon.

C. ETALONNAGES.

1) Etalonnage des volumes de l'appareil.

Afin de déterminer les quantités de gaz présentes dans l'appareil, il est nécessaire de connaître avec précision le volume de chacune de ses parties. Les volumes sont calculés à partir des variations de pression observées dans l'appareil lorsque le volume est augmenté ou diminué d'un volume connu au moyen de la burette à gaz. Cette burette comporte 3 boules et le volume de chacune de ces boules a été déterminé par pesées de mercure. Une quantité de gaz, telle que la pression soit comprise entre 10^{-1} et 1 torr, est envoyée dans l'appareil ; puis le niveau de mercure dans la burette est élevé ou abaissé jusqu'à chacun des repères. Les pressions d'équilibre sont mesurées à l'aide de la jauge de MacLeod. Les volumes des diverses parties de la jauge ont également été déterminés par pesée de mercure.

Le volume de la partie "jauge" est ainsi trouvé égal à $1024 \pm 2 \text{ cm}^3$. Le volume de la partie "cellules" a été obtenu en détendant une quantité de gaz connue de la partie "jauge" dans la partie "cellules" préalablement évacuée jusqu'à 10^{-6} torr. Le volume apparent de cette partie est de $953 \pm 14 \text{ cm}^3$, les cellules étant placées dans le calorimètre chauffé à 450°C et le piège étant maintenu à la température de l'azote liquide.

2) Evaluation et correction de l'effusion thermique.

Les corrections à effectuer ne peuvent être valables que si les volumes placés à des températures différentes de la température ambiante sont connus avec précision. Cela suppose aussi que les températures sont bien définies. Or, dans le cas des cellules plongées dans le microcalorimètre, le volume de tube placé à une température fixe est faible (10 cm^3 environ), alors que le volume placé dans le gradient de température est grand (150 cm^3). Le gradient de température est d'environ $17^\circ\text{C}/\text{cm}$ (à 500°C) sur 30 cm de long. Il est difficile d'évaluer correctement la correction à apporter à la pression régnant dans cette portion de tube au moyen de l'équation [8]. En effet, chaque point est à une température variant en fonction du gradient de température, par conséquent la pression est variable tout au long du tube.

Il convient cependant de rechercher si, dans un appareil volumétrique tel que celui représenté sur la figure 13, l'effusion thermique a une importance significative. Il a été vu, en effet, que l'effusion thermique se manifeste lorsque le rapport λ/d est supérieur ou du même ordre de grandeur que 1. Le diamètre des cellules d'adsorption dans la zone du gradient de température est de $1,3 \text{ cm}$; la relation approchée $p \lambda = 5 \times 10^{-3}$ (p en torr et λ en cm) permet de calculer de façon approximative connaissant p . Pour $p = 10^{-1}$ torr, la valeur de λ est dans ce cas $\lambda \approx 5 \times 10^{-2} \text{ cm}$ et par suite $\frac{\lambda}{d} < 1$. Il est donc permis de penser qu'au-delà de 10^{-1} torr, l'effusion thermique n'est plus décelable et que dans tout l'appareil la pression est la même.

D'autre part, l'appareil volumétrique comporte, outre la partie chauffée, un piège à azote liquide. Une partie de cet appareil est donc maintenue à une température inférieure à la température ambiante, alors qu'une autre partie est placée à une température supérieure. Pour chacune de ces parties, les corrections de pression et donc du nombre de molécules présentes dans ces parti-

sont de signes contraires. Une compensation entre les deux corrections est tout à fait probable, de sorte que le nombre de molécules présentes dans tout l'appareil est très proche du nombre de molécules qu'il est possible de calculer à partir de la mesure de la pression faite avec la jauge de MacLeod à température ambiante.

Ces remarques permettent de penser que l'influence de l'effusion thermique est peut-être assez faible dans le cas présent : présence de deux parties placées à des températures inférieure et supérieure à la température ambiante ; pressions qui ne sont que peu souvent inférieures à 10^{-3} torr. Pour vérifier l'importance de l'effusion thermique dans le cas particulier de l'appareil utilisé (fig. 13), l'expérience suivante a été réalisée : le microcalorimètre est porté à 450°C , le piège est garni d'azote liquide (le niveau de l'azote dans le piège est ajusté avant chaque mesure). Une certaine quantité de gaz (oxygène) est introduite dans la partie "jauge", la partie "cellules" est évacuée jusqu'à 10^{-6} torr. Le gaz est détendu dans la partie "cellules" et la pression d'équilibre est mesurée après 45 à 60 minutes. Soit p_i la pression dans la partie "jauge" avant la détente et p_d la pression d'équilibre régnant dans l'appareil après la détente et soit V_j le volume de la partie "jauge" (1024 cm^3). La relation :

$$V_T = \frac{p_i}{p_d} V_j$$

permet de calculer le volume total apparent de l'appareil. Cette expérience a été répétée pour des pressions p_i variables de 7×10^{-4} à 2 torr. La valeur du rapport p_i/p_d a été portée sur la figure 14 pour chaque valeur de p_i . Les points représentatifs de $p_i/p_d = f(p_i)$ sont compris entre deux valeurs limites (1,941 et 1,918). Entre ces deux limites, les points sont distribués de façon dispersée et ne montrent pas de variation continue. Il est possible de conclure que le volume apparent V_T est constant dans tout le domaine de pression étudié, c'est-à-dire le domaine de pression utilisé lors des études d'adsorption dans ce travail. Bien entendu, la valeur de V_T dépend de la température à laquelle se trouvent les cellules d'adsorption et de la température à laquelle se trouve le piège. Ainsi il ne semble pas que l'influence de l'effusion thermique ait été décelée et il est donc possible de faire des mesures volumétriques sans qu'il soit nécessaire d'effectuer de corrections de l'effusion thermique. Il convient cependant de déterminer la valeur de V_T pour chaque température du calorimètre utilisée. Il convient également de vérifier, pour une température donnée, l'influence de la nature du gaz sur la valeur de V_T .

Dans les mesures volumétriques effectuées, la valeur du rapport p_i/p_d utilisée est de 1,931 à 450°C (pour CO et O₂).

3) Précision des mesures.

Soit V_j le volume de la partie "jauge", V_T le volume total, p_i la pression initiale et p_f la pression finale. En fait, p_i est la pression dans la partie "jauge" avant l'admission de la dose de gaz dans la partie "cellules". La pression initiale réelle, p_d , avant l'adsorption est :

$$p_d = p_i \times \frac{V_j}{V_T}$$

Soit v_{ads} le volume de gaz adsorbé, ramené à la pression atmosphérique. v_{ads} est donné par la relation :

$$v_{ads} = \frac{1}{760} \times V_T \left(p_i \frac{V_j}{V_T} - p_f \right)$$

$$\text{ou} \quad v_{ads} = \frac{1}{760} (p_i V_j - p_f V_T) \quad [9]$$

Il est possible d'estimer l'erreur commise sur une mesure de pression à la jauge de MacLeod à $\Delta P = 10^{-4}$ torr. L'erreur commise sur V_j est de 2 cm^3 ($V_j = 1024 \pm 2 \text{ cm}^3$).

Le volume total, V_T , de l'appareil est déterminé à partir de la connaissance de V_j et de celle du rapport p_i/p_d . Sur la figure 14, à chaque valeur limite de p_i/p_d , a été portée la valeur correspondante du volume total V_T . Il apparaît que la valeur de V_T est $V_T = 1977 \pm 14 \text{ cm}^3$.

Dérivons la relation [9], il vient :

$$dv_{ads} = \frac{1}{760} (V_j dp_i + p_i dV_j - V_T dp_f - p_f dV_T)$$

Il est alors possible de calculer l'erreur commise sur v_{ads} . Soit Δv_{ads} cette erreur absolue, avec les valeurs de Δp_i , Δp_f , ΔV_j et ΔV_T , il vient :

$$\Delta v_{ads} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 = 0,25 \text{ mm}^3$$

Ceci correspond à l'erreur qu'il est possible de commettre sur l'adsorption d'une faible quantité de gaz. Lorsque des doses successives de gaz sont introduites, l'erreur totale commise est la somme des erreurs commises lors de la mesure de chaque quantité adsorbée.

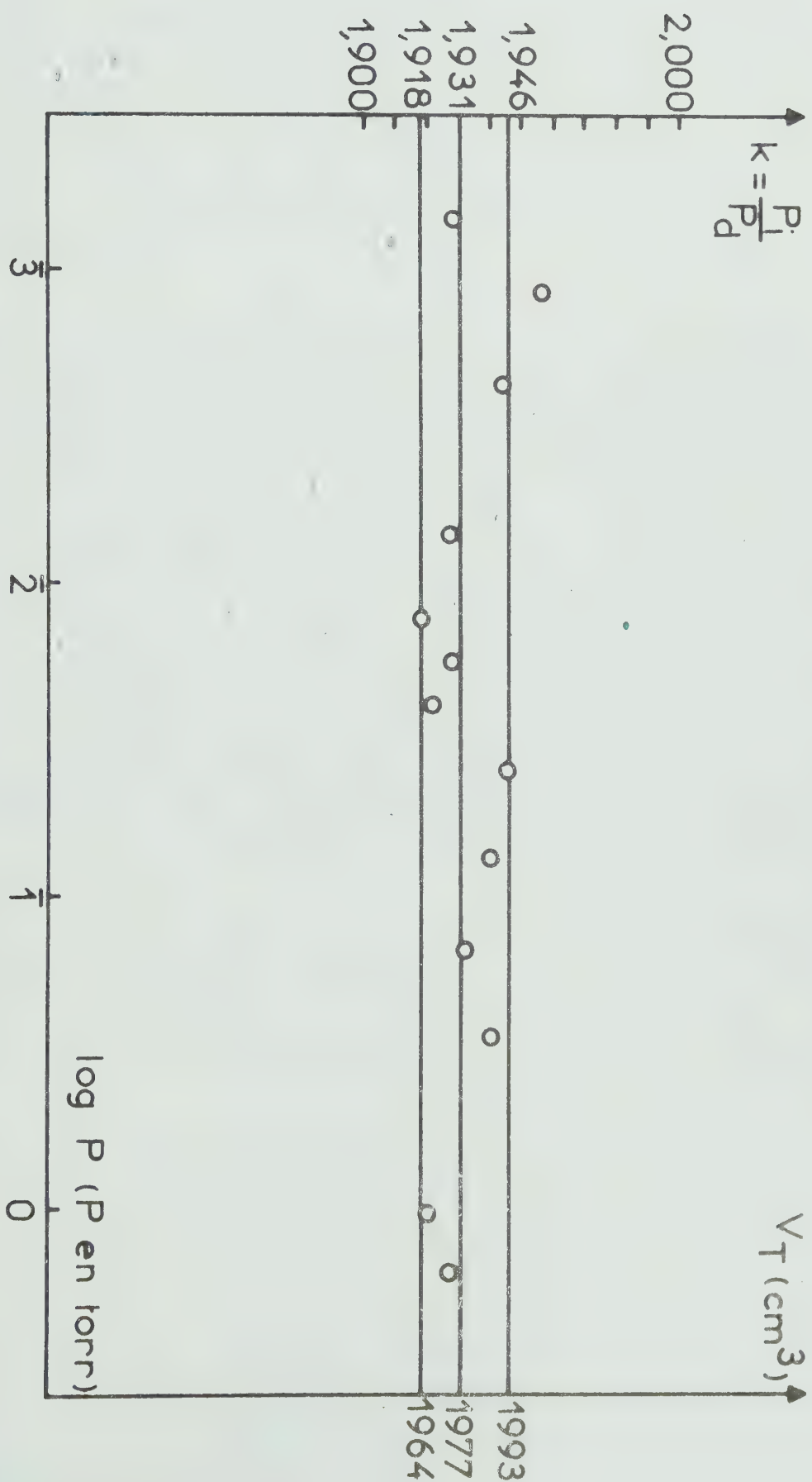


Figure 14 - Variation de P_1/P_d en fonction de P_1 à 450°C.

D. CONCLUSIONS.

Un appareillage volumétrique conçu de façon à ce que l'échantillon ne soit pas en contact avec les vapeurs de graisse utilisée pour les robinets a été décrit. Divers facteurs, causes d'incertitude sur les mesures volumétriques, ont été examinés. Les étalonnages effectués ont montré que l'effusion thermique ne donnait pas lieu à un effet significatif pour une température constante donnée du microcalorimètre, mais qu'il y avait lieu d'opérer des étalonnages de volume pour chaque température expérimentale choisie.

Il est possible alors de comparer les avantages et inconvénients de la méthode volumétrique avec ceux de la méthode gravimétrique. La gravimétrie, malgré des qualités indéniables (elle permet notamment de connaître à chaque instant la quantité de gaz adsorbé) ne peut être utilisée conjointement avec la microcalorimétrie avec suffisamment de garanties. En effet, il est nécessaire, dans le cas de l'utilisation conjointe des deux techniques, d'opérer avec deux échantillons distincts et ceci oblige à concevoir un appareil complexe afin que les deux échantillons se trouvent placés dans les mêmes conditions de pression et de température. Mais surtout il est apparu que les variations de masse pouvaient ne refléter qu'un phénomène global dans lequel l'adsorption est incluse. Par contre, la volumétrie ne nécessite qu'un appareillage relativement simple. De plus, un seul échantillon suffit pour suivre simultanément l'adsorption des gaz et les quantités de chaleur dégagées. Comme l'influence de l'effusion thermique a été trouvée très faible dans le cas de l'appareil décrit, c'est la volumétrie qui a été choisie pour être utilisée conjointement avec la microcalorimétrie. La gravimétrie est utilisée cependant pour apporter des renseignements complémentaires aux déterminations volumétriques.

CHAPITRE III

APPAREILLAGE MICROCALORIMETRIQUE

Le microcalorimètre utilisé au cours de ce travail est un appareil non spécialisé. Il a donc été nécessaire de l'adapter aux mesures des chaleurs d'adsorption. Les cellules d'étalonnage et d'adsorption qui ont été construites et les étalonnages qui ont été effectués sont décrits dans ce chapitre.

A. APPAREILLAGE.

L'appareillage microcalorimétrique est composé du microcalorimètre lui-même, de la chaîne d'amplification et d'enregistrement qui lui a été adjointe et des cellules d'adsorption.

1) Le microcalorimètre.

L'appareil utilisé est un microcalorimètre Tian-Calvet modèle "Hautes Températures". Ce type d'appareil a été décrit de nombreuses fois ⁽⁴⁾. Son application à l'étude des interactions gaz-solides et plus spécifiquement des phénomènes d'adsorption a déjà fait l'objet de plusieurs travaux à l'Institut de Recherches sur la Catalyse (3,10,53).

Le calorimètre Tian-Calvet est un appareil à conduction dont le principe est basé sur la mesure d'un flux thermique. L'organe sensible est un fluxmètre thermique constitué par un ensemble de thermocouples en série (thermopiles). Sur le modèle utilisé, les thermocouples (platine-platine rhodié) sont répartis en deux thermopiles. Chaque thermopile est constituée de deux groupes de thermocouples (193 couples dans chaque groupe). Le bloc calorimétrique (fig. 15) est en alliage Kanthal ainsi que l'enceinte intérieure. Les cuves extérieure et intérieure sont en acier réfractaire. L'isolant thermique est constitué par des briques d'alumine.

Afin d'assurer une bonne homogénéité de température dans le bloc calorimétrique et d'éviter ainsi les perturbations thermiques, le bloc calorimétrique est chauffé non seulement sur les

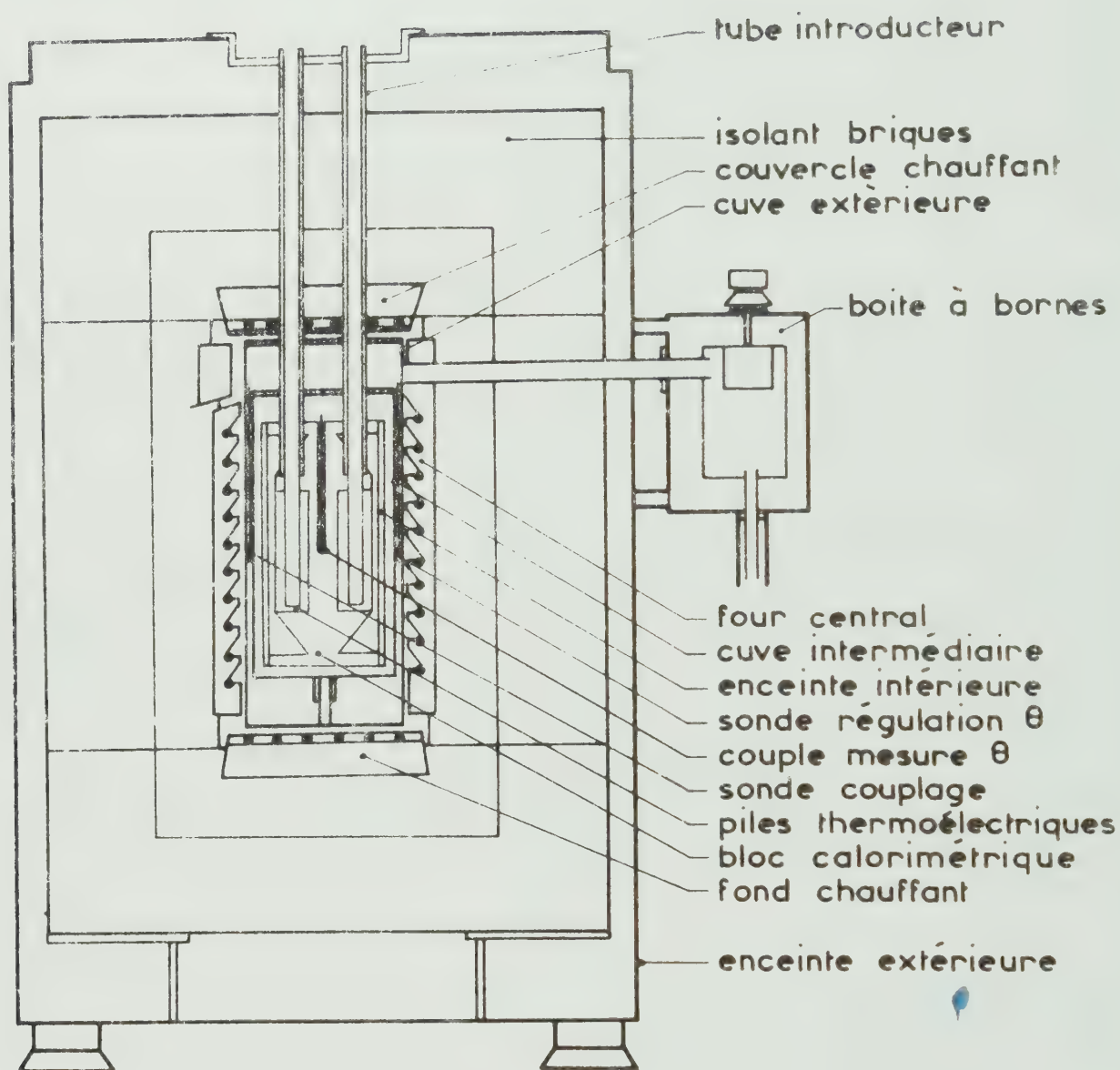


Figure 15 - Microcalorimètre Tian-Calvet "Hautes températures".

les cotés par un four annulaire mais également par les faces supérieure et inférieure (fig. 15). Ainsi et grâce aux cônes équirépartiteurs de chaleur ⁽⁴⁾, la force électromotrice mesurée à la sortie des piles thermoélectriques est stable pendant des durées prolongées (plusieurs semaines) lorsqu'une amplification convenable est utilisée (sensibilité inférieure à 50 $\mu\text{W}/\text{mm}$ ou 500 $\mu\text{W}.\mu\text{V}^{-1}$) et lorsque le bloc calorimétrique est chauffé à une température qui n'excède pas 800°C. Lorsque la température est supérieure à 800°C, il est difficile d'obtenir une ligne de base de l'enregistrement qui ne présente ni dérive ni fluctuations. De plus, à ces températures (> 800°C) la résistance d'isolement des piles n'est plus infinie. L'isolant employé dans la construction des piles est constitué par une couche de zircone déposée sur les cavités du bloc qui reçoivent ces piles. De 10 M Ω à 25°C la résistance d'isolement passe à 200 K Ω à 800°C et continue de décroître quand la température croît. La force électromotrice mesurée à la sortie des thermopiles est alors inférieure à la force électromotrice réelle. Cependant, ce n'est pas ce facteur qui limite la température maximale du calorimètre dans ce travail, mais la température maximale d'emploi des cellules d'étalonnage (650°C).

Les forces électromotrices produites dans les thermopiles varient de quelques 10^{-8} volt à quelques millivolts. Il est donc nécessaire d'utiliser un dispositif sensible pour les enregistrer. Après des essais comparatifs, un ensemble composé d'un amplificateur de type galvanométrique (Amplispot SEFRAM) et d'un enregistreur à plusieurs sensibilités (Graphirac SEFRAM) a été choisi. Il présente une plus grande souplesse d'emploi que le dispositif classique composé d'un galvanomètre et d'un enregistreur suiveur de spot ⁽⁴⁾.

Chaque pile du microcalorimètre comporte deux groupes de 193 couples qui peuvent être utilisés selon différents montages. Trois gammes de sensibilités propres au microcalorimètre sont ainsi définies : une grande sensibilité (G.S.) pour laquelle tous les thermocouples sont en série ; une moyenne sensibilité (M.S.) obtenue avec un des deux groupes de thermocouples et une petite sensibilité (P.S.) comportant l'autre groupe de thermocouples. Les diverses connexions entre ces groupes de thermocouples sont réalisées grâce à un commutateur situé à l'extérieur du thermostat principal (fig. 15).

2) Cellules d'adsorption.

Le solide adsorbant est placé dans une cellule d'adsorption qui est reliée à l'appareillage volumétrique par le dispositif

décrit chapitre II. Comme la transmission de la chaleur doit être aussi aisée que possible entre l'adsorbant et le fluxmètre thermique, la partie inférieure des cellules d'adsorption est en verre soufflé (fig. 16). Le diamètre de la cellule d'adsorption, dans sa partie placée dans la cellule calorimétrique, est de 9 mm et l'épaisseur des parois est d'environ 2/10 mm. A la sortie du bloc calorimétrique, le diamètre des cellules d'adsorption est porté à 15 mm de façon à ce qu'elles occupent le plus grand volume possible des tubes guides. L'épaisseur de la paroi du tube de verre est alors de 1 mm. Le gallium a été utilisé avec succès jusqu'à 200°C⁽¹⁶⁾ pour assurer une bonne conduction de la chaleur entre la paroi de la cellule d'adsorption et la paroi de la cellule calorimétrique. Cependant, à température plus élevée, le gallium s'oxyde et ne peut plus être utilisé. Aussi pour des températures supérieures à 200°C, la partie en verre soufflé des cellules d'adsorption a un diamètre tel qu'elle entre à frottements doux dans la cavité de la cellule d'étalonnage (fig. 16). De cette façon le transfert de chaleur entre les deux cellules s'opère de façon satisfaisante.

Les cellules en verre ont pu être utilisées jusqu'à 510°C sans inconvénients.

B. ETALONNAGE DU MICROCALORIMETRE.

La détermination de la quantité de chaleur produite dans une cellule du calorimètre se ramène à la mesure d'une force électromotrice. L'appareil étant utilisé en intégrateur⁽⁴⁾, la chaleur produite ou absorbée dans les cellules calorimétriques est proportionnelle à l'aire de la courbe obtenue en enregistrant cette force électromotrice en fonction du temps (thermogramme). Par conséquent, il faut déterminer l'équivalence calorifique de l'unité d'aire des thermogrammes. C'est le but des étalonnages.

Les aires des thermogrammes peuvent être déterminées par planimétrie, par triangulation, par pesée ou au moyen d'intégrateurs électroniques. C'est la planimétrie qui donne, dans les conditions opératoires utilisées pour ces essais, les meilleurs résultats. Le planimètre utilisé (planimètre O.T.T.) permet de faire des mesures à 1 ou 2 % près.

1) L'étalonnage.

Les thermogrammes enregistrés représentent, en fonction du temps, la déviation galvanométrique, Δ , qui est proportionnelle

au flux de chaleur W émis par la cellule laboratoire et dissipé par l'enceinte externe. Lorsque l'effet Peltier n'est pas utilisé pour compenser le flux de chaleur produit, la quantité de chaleur $Q_{t_1}^{t_2}$ produite entre deux instants t_1 et t_2 est donnée à partir de l'équation fondamentale de Tian ⁽⁴⁾ qui s'annonce :

$$dW = \frac{P}{g} \Delta + \frac{\mu}{g} \frac{d\Delta}{dt} dt \quad [10]$$

dans laquelle : P est le coefficient de fuite thermique

g est une constante dépendant de la sensibilité de la chaîne d'amplification et μ est la capacité calorifique du contenu de l'enceinte interne.

Il vient :

$$Q_{t_1}^{t_2} = W = \frac{P}{g} \int_{t_1}^{t_2} \Delta dt + \frac{\mu}{g} \int_{t_1}^{t_2} \frac{d\Delta}{dt} dt$$

c'est-à-dire :

$$W = \frac{P}{g} A + \frac{\mu}{g} (\Delta_2 - \Delta_1)$$

A étant l'aire comprise entre l'axe des temps et la portion de courbe enregistrée entre les temps t_1 et t_2 . Δ_1 et Δ_2 sont les ordonnées de la courbe correspondant à t_1 et t_2 .

En régime permanent, Δ est constant et il vient :

$$\frac{W}{\Delta} = \frac{P}{g}$$

Pour déterminer P/g il suffit de produire une puissance constante et connue W dans la cellule laboratoire. Lorsque le régime permanent est obtenu, la déviation Δ peut être mesurée. Cet étalonnage est appelé étalonnage en déviation.

La difficulté principale de l'étalonnage consiste dans le choix de la source de chaleur nécessaire pour produire la puissance constante W . Cette source de chaleur doit être telle que le dégagement de chaleur qu'elle produit soit aussi semblable que possible aux dégagements de chaleur qui seront ensuite étudiés. Elle doit également être telle que sa capacité calorifique et son coefficient de fuites thermiques soient identiques à ceux de la cellule d'adsorption. Plusieurs solutions sont possibles ⁽⁵⁴⁾ : utilisation de l'effet Joule dans une résistance de chauffage placée dans la cellule laboratoire ⁽⁴⁾ ; utilisation d'étalons radio-actifs comme le radium ^(4,55) ou mieux le plutonium ⁽⁵⁶⁾ ; chauffage périphérique de l'enceinte interne par passage d'un courant continu ⁽⁵⁷⁾ ou alternatif ⁽⁵⁸⁾

dans la couronne de thermocouples ; ou encore utilisation d'une microbombe adaptée au microcalorimètre (59). La meilleure solution est, souvent, d'utiliser un effet thermique étalon semblable aux effets thermiques étudiés (chaleur de combustion de l'acide benzoïque en calorimétrie de combustion par exemple (59)). Dans le cas des chaleurs d'adsorption, il n'y a pas de couple adsorbat-adsorbant étalon. Les composés radio-actifs pourraient constituer une source de chaleur convenable mais leur utilisation implique un appareillage de protection spécial qui n'est pas utilisable dans tous les laboratoires. De plus, l'utilisation des éléments radio-actifs nécessite un étalonnage préalable par comparaison, à température ambiante par exemple, avec soit une réaction étalon soit un effet Joule. C'est l'effet Joule qui a été choisi dans ce travail pour réaliser la puissance constante W . Il est à remarquer que l'unité actuelle de chaleur étant le Joule, unité électrique, l'étalonnage électrique est très souvent employé, particulièrement pour des mesures très précises.

2) Cellules d'étalonnage.

a) Description des cellules d'étalonnage.

Les cellules d'étalonnage (fig. 16) comportent une résistance chauffante dans laquelle est produit un effet Joule par passage d'un courant continu. Le courant continu est produit par des accumulateurs au plomb. La mesure de l'intensité du courant au moyen d'un milliampèremètre et de la tension aux bornes de la résistance par un voltmètre de précision permet de déterminer la puissance dissipée dans la résistance.

La résistance chauffante est bobinée à l'extérieur de la cellule d'étalonnage dans un évidement du corps de la cellule. Elle est constituée par un conducteur électrique chemisé élaboré par la société SODERN (Thermocoax référence 2 AB At05) dont la gaine en acier inoxydable a un diamètre de 0,5 mm ; l'isolant interne est de la magnésie et les fils conducteurs, d'un diamètre de 7/100 mm, sont en chromel et en alumel. Le corps de la cellule est en acier inoxydable (réf. N.S.M.C.). Il comporte une cavité longitudinale destinée à recevoir la cellule d'adsorption. La cellule d'étalonnage est surmontée d'une rondelle en matière isolante (composé à base d'amiante ou stumatite) destinée à minimiser les fuites thermiques par le haut de la cellule. La liaison entre la cellule d'étalonnage et l'extérieur est faite par le même conducteur que celui qui compose la résistance chauffante.

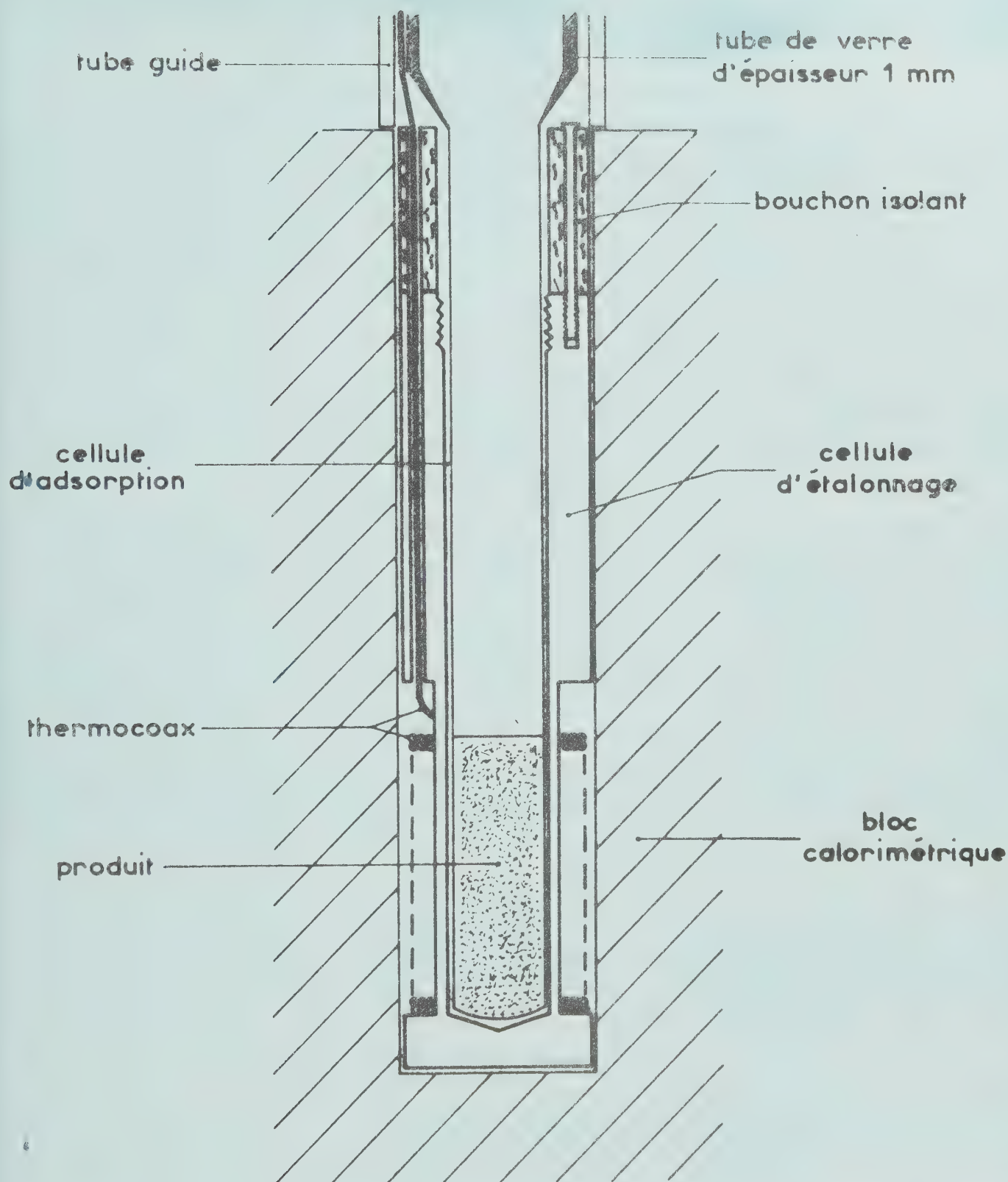


Figure 16 - Cellule d'étalonnage (C. H. T.)

b) Avantages et inconvénients des cellules d'étalonnage.

L'utilisation d'une résistance électrique comme source de chaleur provoque nécessairement des fuites thermiques par les fils de liaison de cette résistance avec l'extérieur. Ces fuites thermiques sont d'autant plus importantes que la température du bloc calorimétrique est plus élevée. Il faut s'attacher à ce que ces fuites thermiques soient aussi faibles que possible et surtout qu'elles soient les mêmes lors des étalonnages et lors des expériences. Les étalonnages doivent donc être effectués avec des cellules aussi identiques que possible à celles utilisées lors des expériences. Les cellules d'étalonnage utilisées au cours de ce travail ont une cavité centrale qui reçoit les cellules d'adsorption en pyrex. Lors des mesures d'étalonnage, ces cellules d'adsorption sont en place comme au cours des expériences d'adsorption elles-mêmes. Chaque cellule calorimétrique contient donc à la fois la cellule d'étalonnage et la cellule d'adsorption. Cette disposition permet de réaliser des mesures d'étalonnage même en cours d'expérience et donc de contrôler à tout instant la validité des étalonnages antérieurs.

L'utilisation du fil "thermocox" a été rendue nécessaire par l'obligation qu'il y a de rechercher un élément conducteur isolé électriquement et ayant une grande résistance électrique et qui puisse être porté sans dommage à températures élevées. L'élément résistant a été bobiné sur une hauteur correspondant approximativement à l'épaisseur de la couche de produit solide dans la cellule d'adsorption et il a été localisé au même endroit que l'adsorbant. La source de chaleur, siège de l'effet Joule, est constituée par trois enroulements de "Thermocox". La gaine d'acier de cet élément assure un bon contact thermique entre le corps de la cellule d'étalonnage et l'élément chauffant ainsi qu'entre chaque enroulement.

La liaison de l'élément résistant avec les appareils situés à l'extérieur du calorimètre est réalisée par le fil "thermocox". La résistance de ce fil de liaison est par suite élevée ($\approx 130 \Omega$). La puissance dégagée par effet Joule dans les cellules d'étalonnage ne peut donc pas être évaluée directement à partir de la relation $W = V \times I$ (W puissance dégagée, I intensité et V tension du courant), mais à partir de la relation $W = R_a I^2$ dans laquelle R_a désigne la résistance active, c'est-à-dire la résistance de la

longueur de "thermocoax" en contact avec la cellule d'étalonnage. Il est nécessaire de connaître de façon précise la valeur de R_a pour chaque cellule d'étalonnage et à chaque température utilisée. La résistance totale, R_T , de l'élément conducteur (c'est-à-dire la résistance active, R_a , plus la résistance des fils de liaison R_f) est déterminée à l'aide d'un pont de Wheatstone ou par passage d'un courant d'intensité et de tension connues dans l'élément conducteur. La variation de la résistance du "thermocoax" par unité de longueur est connue en fonction de la température. La connaissance de la longueur de "thermocoax" qui constitue les fils de liaison permet donc, par différence, d'obtenir à température ambiante la résistance active ($R_a = R_T - R_f$) et également la longueur de thermocoax qui constitue la résistance active. A une température différente de la température ambiante, il est tenu compte du gradient de température connu qui existe le long des fils de jonction sur une longueur connue. La mesure de R_a est alors obtenue à 0,5 % près. A 500°C la valeur des résistances actives des deux cellules d'étalonnage (1 et 3) sont :

$$R_{a_1} = 870 \, \Omega$$

$$R_{a_3} = 713 \, \Omega$$

La température maximale d'utilisation des cellules d'étalonnage est de 650°C. Au-delà de cette température, les fils résistants employés (chromel et alumel) sont susceptibles de s'altérer et par suite leurs caractéristiques électriques peuvent se modifier.

3) Résultats expérimentaux.

Les premiers essais des cellules d'étalonnage hautes températures (C.H.T.) qui viennent d'être décrites ont eu pour but d'étudier le comportement de ces cellules en fonction de la température et de mesurer la résistance des thermopiles. Au cours de ces essais, les cellules d'étalonnage n'ont pas été munies des cellules d'adsorption.

a) Comparaison avec la cellule d'étalonnage C.M.T. (16).

Les résultats obtenus avec les cellules C.H.T. ont été comparés aux résultats obtenus, pour le même calorimètre, avec la cellule d'étalonnage construite pour le microcalorimètre type "moyennes températures" dont la température maximale d'utilisation est de

200°C ⁽¹⁶⁾. Cette comparaison a été faite à 84, 146 et 184°C. Les mesures ont été effectuées avec les cellules d'étalonnage C.H.T. soit vides soit munies des cellules en verre soufflé et avec du gallium comme joint thermique. Les valeurs rassemblées dans le tableau V ont été obtenues à 184°C, les cellules C.H.T. munies des cellules en verre et du gallium. Dans ce tableau, le rapport d'étalonnage (p/g) est exprimé en $\mu\text{W}.\text{mm}^{-1}$ et en $\mu\text{W}.\mu\text{V}^{-1}$ (sensibilité intrinsèque du calorimètre), pour plusieurs sensibilités du calorimètre et pour chaque cellule calorimétrique (1 et 3).

L'amplification assurée par le système Amplisplot-Graphirac est telle que 1 mm de déviation représente une variation de 0,04 μV de la tension du courant de sortie du microcalorimètre.

Dans le tableau V figure également la valeur de la constante de temps du microcalorimètre déterminée pour chaque type de cellule d'étalonnage. La constante de temps est calculée à partir du temps de demi-déviatiion déterminé sur les courbes d'étalonnage ⁽⁴⁾.

Il apparaît d'après le tableau V que les deux types de cellules d'étalonnage conduisent à des valeurs très proches tant pour le rapport d'étalonnage que pour la constante de temps. Ceci constitue une justification des procédés employés pour évaluer la résistance active, R_a , dans les cellules d'étalonnage C.H.T. Il est apparu nécessaire cependant d'étudier de façon plus approfondie le comportement de ces cellules.

b) Influence de divers paramètres sur les valeurs du rapport d'étalonnage et de la constante de temps.

b.1) Puissance de l'effet Joule : Il a été contrôlé que la valeur du rapport p/g est indépendante de la puissance dégagée dans les résistances des cellules d'étalonnage. Les valeurs du rapport d'étalonnage, pour des puissances variant dans un rapport de 1 à 9 (de 0,6 à 5,4 mW), sont en effet constantes à 1 % près et les écarts observés en fonction de la puissance sont dispersés dans cette limite. La colonne "linéarité", dans le tableau VI, rend compte de la constance du rapport d'étalonnage en fonction de la puissance.

b.2) Localisation de la résistance de chauffage : La résistance d'étalonnage est placée à la périphérie de la cellule d'étalonnage C.H.T. (résistance extérieure). Or, lors des expériences

Tableau V

Cellules d'étalonnage	Rapport d'étalonnage (p/g) à 184°C						Constante de temps (secondes)		
	Cellule 1			Cellule 3					
	G.S. $\mu\text{W}.\mu\text{V}^{-1}$	$\mu\text{W}.\text{mm}^{-1}$	P.S. $\mu\text{W}.\mu\text{V}^{-1}$	$\mu\text{W}.\text{mm}^{-1}$	G.S. $\mu\text{W}.\mu\text{V}^{-1}$	$\mu\text{W}.\text{mm}^{-1}$	P.S. $\mu\text{W}.\mu\text{V}^{-1}$	$\mu\text{W}.\text{mm}^{-1}$	
Cellules C.M.T.	272,5	10,9	537,5	21,5	262,5	10,5	507,5	20,3	280
Cellules C.H.T.	275	11,0	545	21,8	260	10,4	507,5	20,3	280
G.S. : grande sensibilité P.S. : petite sensibilité									

Tableau VI

Cellule d'étalonnage	Mode opératoire	Rapport d'étalonnage		Linéarité	Constante de temps (secondes)
Résistance interne	R interne seule	$\mu\text{W} \cdot \text{mm}^{-1}$	$\mu\text{W} \cdot \mu\text{V}^{-1}$	$\mu\text{W} \cdot \text{mm}^{-1}$	480 $\pm$ 15
	R _{int} (+ R _{ext})	29,9	299	$\pm$ 0,2	480 $\pm$ 15
	R externe seule	29,9	299	$\pm$ 0,2	220 $\pm$ 10
Résistance externe	R _{ext} (+ R _{int})	29,7	297	$\pm$ 0,2	220 $\pm$ 10
Résistance interne puis	R _{int} puis R _{ext}	29,7	297		
Résistance externe	R _{ext} puis R _{int}	29,9	299		

d'adsorption la chaleur est produite dans la cellule d'adsorption, elle-même intérieure à la cellule d'étalonnage. Il a donc été nécessaire de vérifier que la valeur du rapport d'étalonnage ne dépend pas de la position de la résistance utilisée. Pour cette vérification une autre résistance d'étalonnage a été employée. Cette résistance, constituée d'une sonde de platine ($R = 113 \Omega$ à 24°C) a été placée à l'intérieur de la cellule d'adsorption en verre soufflé et elle a été immergée dans une poudre inerte (alumine calcinée). Elle est reliée aux appareils extérieurs au calorimètre par des fils de Kanthal de 0,8 mm de diamètre dont la résistance électrique est $\approx 3 \Omega \cdot \text{m}^{-1}$. La pression dans la cellule d'adsorption contenant la résistance interne peut varier de 10^{-6} à 760 torr. La puissance dégagée dans cette résistance par passage d'un courant électrique simule donc le dégagement de chaleur issu du produit adsorbant au cours des expériences d'adsorption. Le tableau VI rassemble les valeurs du rapport d'étalonnage déterminées avec la cellule de vérification (résistance intérieure) et avec les cellules C.H.T. (résistance extérieure) dans les mêmes conditions à 384°C .

Le rapport d'étalonnage a été déterminé pour chacune des résistances, l'une ou l'autre étant alors parcourue par un courant. Ce rapport d'étalonnage a été également déterminé de manière différente : l'une des résistances est parcourue par un courant électrique, puis, lorsque le régime permanent est établi dans le calorimètre, l'autre résistance est chauffée. La déviation obtenue par l'effet Joule produit dans la seconde résistance permet d'évaluer le rapport d'étalonnage p/g. Cet essai a été effectué pour les deux combinaisons possibles : $R_{\text{int}} (+ R_{\text{ext}})$ et $R_{\text{ext}} (+ R_{\text{int}})$. Enfin le rapport d'étalonnage est déterminé à partir d'une déviation obtenue lorsque les deux résistances sont parcourues par un courant électrique. Lors des mesures rapportées dans le tableau VI, la cellule de vérification est placée dans la cellule calorimétrique 1 et la grande sensibilité (G.S.) du microcalorimètre est utilisée. Le réglage de la chaîne d'amplification est tel que 1 mm de déviation correspond à $0,1 \mu\text{V}$.

Il apparaît des valeurs du tableau VI que la valeur du rapport d'étalonnage ne dépend pas de la localisation de la résistance d'étalonnage. De plus, les essais effectués apportent également quelques renseignements sur les fuites thermiques apportées par les fils de connexion des résistances. Les valeurs du rapport d'étalonnage étant les mêmes lorsque l'une ou l'autre ou les deux résis-

tances sont utilisées, les fuites thermiques sont dans tous les cas les mêmes. De plus, la valeur de p/g déterminée lorsque seule la résistance extérieure (cellule C.H.T.) est en place est la même ($29,9 \mu W \cdot mm^{-1}$) que celle déterminée ci-dessus. Par conséquent, il semble que les fuites thermiques apportées par les liaisons que présente la cellule avec le milieu extérieur sont faibles.

b.3) Influence de la température du calorimètre : La figure 17 représente la variation du rapport d'étalonnage en fonction de la température (les cellules d'étalonnage étant munies des cellules d'adsorption) pour chaque sensibilité du calorimètre et pour les deux cellules calorimétriques (1 et 3). Les courbes correspondant à une même sensibilité (G.S., M.S. ou P.S.) pour les deux cellules calorimétriques ne sont pas superposées. Les deux cellules calorimétriques ne sont donc pas exactement semblables. La dissymétrie du montage différentiel s'accroît d'ailleurs avec la température de telle sorte qu'il n'est pas possible d'avoir accès aux trois gammes de sensibilités aux températures élevées ($> 400^\circ C$). Ceci explique que les valeurs indiquées en $\mu W \cdot mm^{-1}$ dans le tableau V correspondent à des valeurs du rapport d'étalonnage plus faibles que celles de la figure 17. A $384^\circ C$, les rapports d'étalonnage utilisables figurent dans le tableau VII.

Tableau VII

		Cellule 1			Cellule 3		
		G.S.	M.S.	P.S.	G.S.	M.S.	P.S.
Rapport	$\mu W \cdot mm^{-1}$	30,0	25,3	62,5	28,3	23,2	56,1
d'étalonnage	$\mu W \cdot \mu V^{-1}$	300	632,5	625	283	580	561

Pour la figure 17 toutes les valeurs de p/g ont été obtenues pour la même amplification (1 mm correspondant à $0,1 \mu V$).

b.4) Influence de la pression du gaz dans les cellules d'adsorption : Lors des expériences la pression dans les cellules d'adsorption varie ; les pressions initiales des premières doses du réactif sont en général comprises entre 10^{-3} et 10^{-2} torr, alors que les pressions initiales des dernières doses peuvent atteindre 2 torr. Les fuites thermiques en l'absence ou en présence d'une atmosphère gazeuse peuvent être différentes et influencer

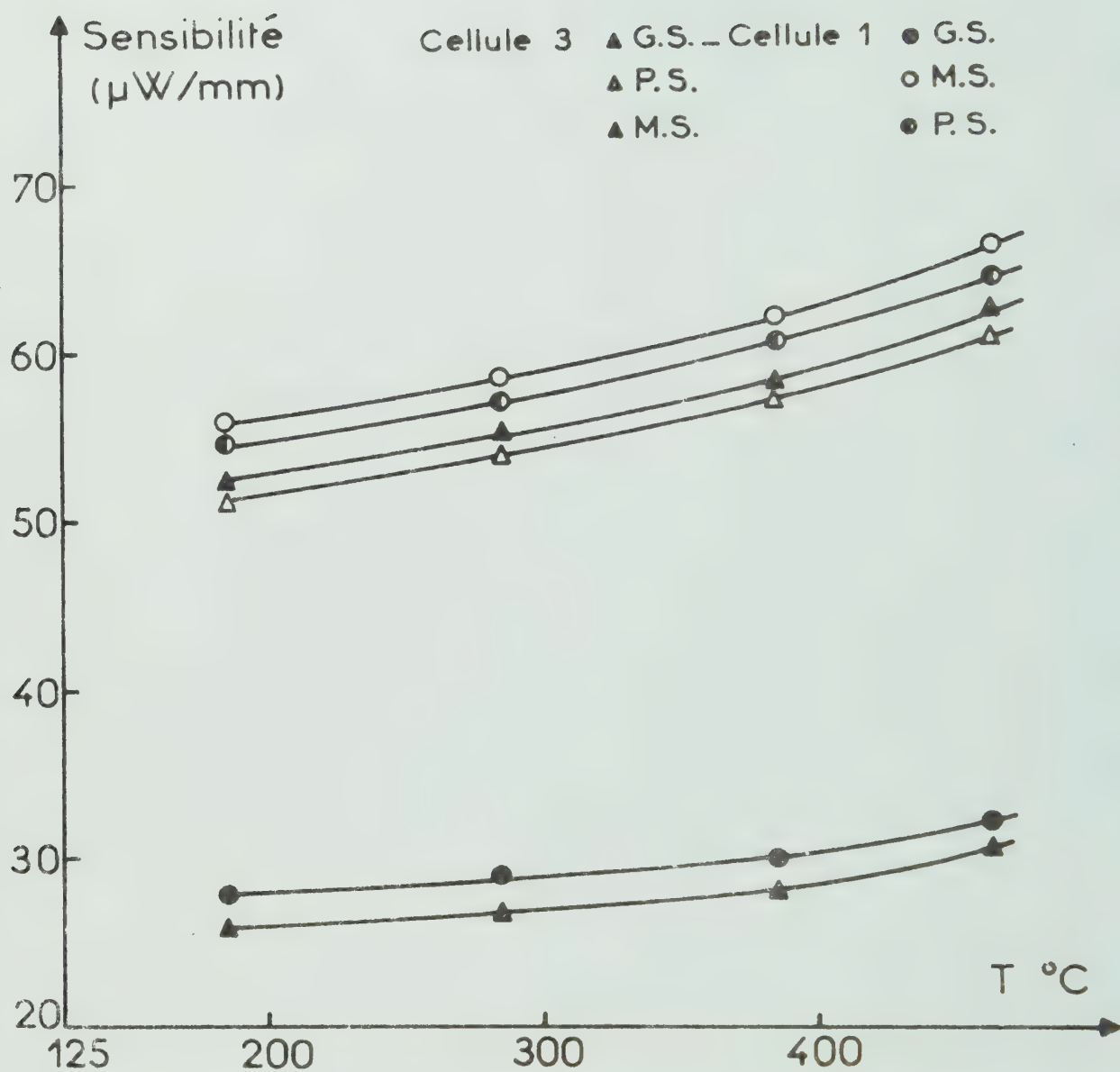


Figure 17 - Variation de la sensibilité en fonction de la température.

sur la valeur du rapport d'étalonnage. Il importe de vérifier l'influence de l'atmosphère présente dans les cellules d'adsorption. Pour cela le rapport d'étalonnage a été déterminé pour des pressions comprises entre 10^{-6} et 760 torr et plus particulièrement entre 10^{-6} et 3 torr. Les valeurs obtenues sont identiques à 1 % près et elles sont dispersées de manière erratique autour de la valeur moyenne. De plus, au cours d'un étalonnage par effet Joule, la pression dans la cellule d'adsorption a été accrue de 10^{-6} à 760 torr de façon continue. Au cours de l'augmentation de pression, aucune variation de la déviation de l'enregistrement n'a été constatée et après arrêt de l'effet Joule la ligne de base finale est dans le prolongement de celle enregistrée avant la production de l'effet Joule, c'est-à-dire à un moment où la pression interne était très faible. Par conséquent, la valeur du rapport d'étalonnage est valable dans tout le domaine de pression utilisé au cours des expériences d'adsorption.

Par ailleurs, aucun thermogramme n'est enregistré lors de l'introduction d'une dose de gaz dans les cellules d'adsorption. L'effet de la compression du gaz n'est pas détecté.

b.5) Variations de la constante de temps du microcalorimètre

tre : La constante de temps, τ , du microcalorimètre est déterminée à partir des courbes d'étalonnages ⁽⁴⁾. Les figures 18 et 19 montrent la variation de la constante de temps en fonction de la température du calorimètre dans divers cas. Ainsi, dans la figure 18 l'influence de la capacité calorifique du contenu de la cellule calorimétrique sur la constante de temps est mise en évidence. La courbe A de la figure 18 est obtenue lorsque les cellules calorimétriques ne contiennent que les cellules d'étalonnage. Les valeurs représentées par la courbe B (fig. 18) sont obtenues lorsque les cellules d'étalonnage sont munies de cellules d'adsorption et contiennent du gallium. La valeur de la constante de temps croît donc lorsque la capacité calorifique du contenu de la cellule calorimétrique augmente.

La figure 18 montre l'influence de la localisation de l'effet thermique à l'intérieur de la cellule calorimétrique. La courbe A est obtenue lorsque la résistance d'étalonnage est la résistance extérieure (cellules C.H.T.) et la courbe B est obtenue lorsque la résistance intérieure est la résistance d'étalonnage (cellule de vérification). La constante de temps déterminée à partir d'un effet Joule produit dans la résistance intérieure est la

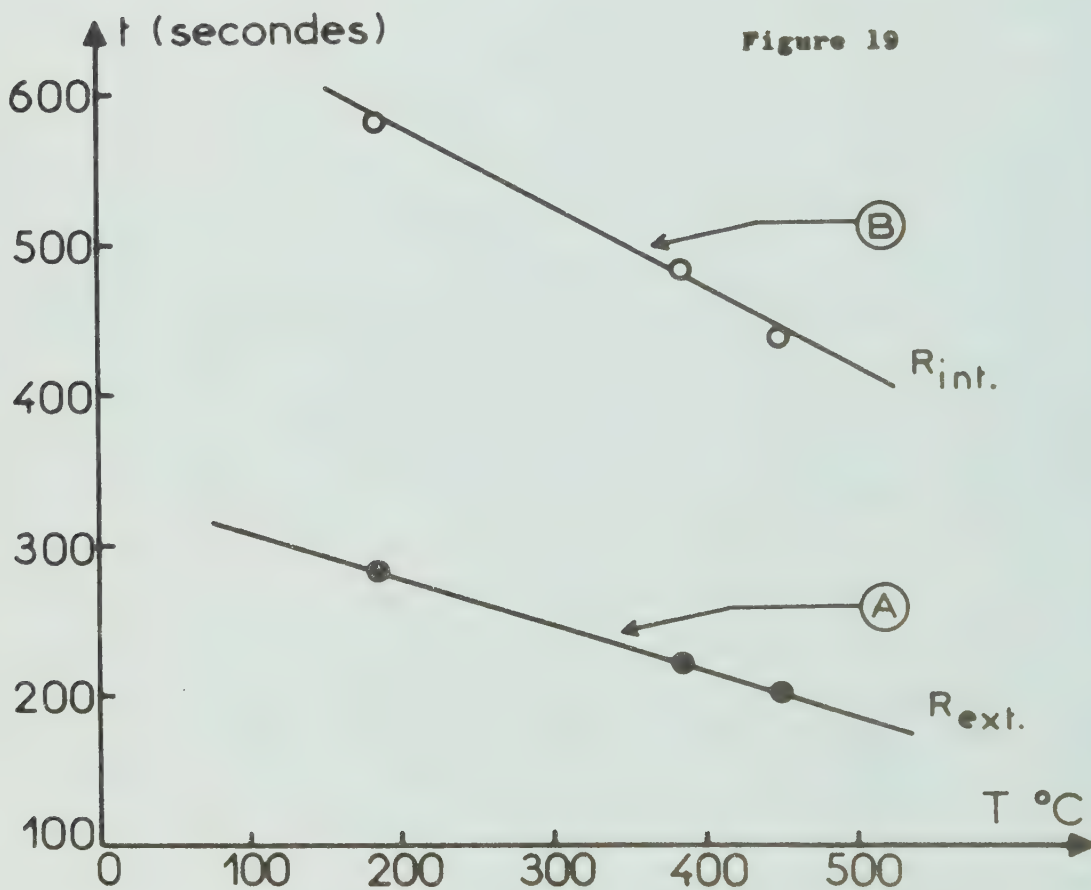
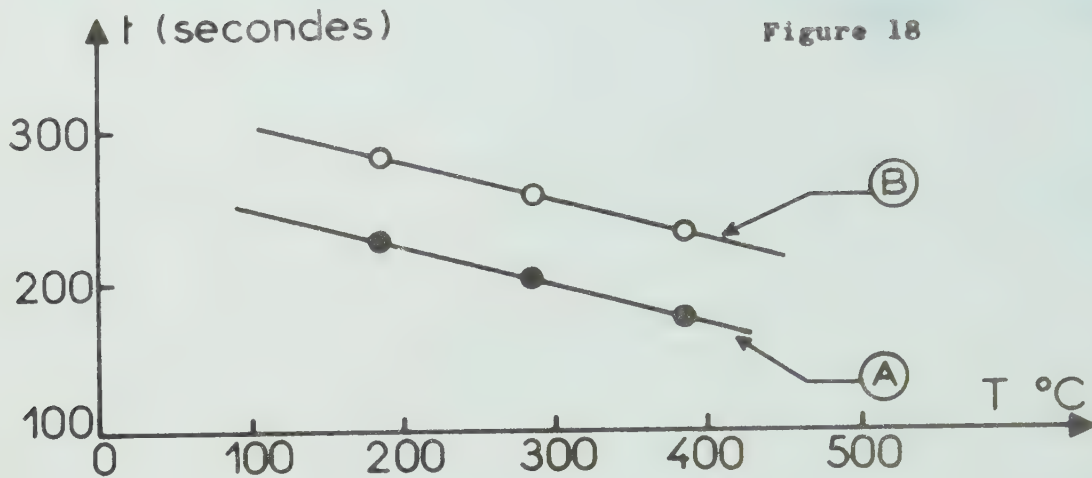


Figure 18 - Influence du contenu de la cellule calorimétrique

Figure 19 - Influence de la localisation de la résistance d'étalonnage.

plus grande. En effet, le flux de chaleur issu de cette résistance doit traverser une couche de matière réfractaire (alumine calcinée), une paroi de verre, une lame d'air et la paroi métallique de la cellule d'étalonnage avant d'emprunter le chemin que suit le flux thermique issu de la résistance extérieure. Lors des expériences d'adsorption la valeur de la constante de temps doit être très proche de celle déterminée à partir de la résistance intérieure puisque les flux thermiques empruntent dans les deux cas des trajets très semblables.

c) Précision des mesures de quantités de chaleur.

Si k est la sensibilité du microcalorimètre exprimée en calories par millimètre carré du papier d'enregistrement, S la surface du thermogramme, exprimée en mm^2 , v en mm^3 de gaz réagissant, la quantité de chaleur recueillie, Q , exprimée en kcal/mole de gaz est donnée par la relation :

$$Q = \frac{k \cdot S}{v} \times 22,4 \times 10^{-6}$$

Les quantités de gaz sont ramenées aux conditions normales de pression et de température. Le coefficient $22,4 \times 10^{-6}$ tient compte des diverses unités afin que Q soit exprimée en kcal/mole.

La dérivée de cette relation est :

$$dQ = 22,4 \times 10^{-6} \left[\frac{S}{v} dk + \frac{k}{v} dS - \frac{kS}{v^2} dv \right]$$

L'incertitude relative sur Q est donc :

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{\Delta k}{k} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta v}{v}$$

Pour $Q = 150$ kcal/mole et

$$\Delta k = 0,05 \times 10^{-4} \text{ cal. mm}^{-2}$$

$$k = 4,42 \times 10^{-4} \text{ cal. mm}^{-2}$$

$$\Delta S = 2 \text{ mm}^2$$

$$S = 200 \text{ mm}^2$$

$$\Delta v = 0,25 \text{ mm}^3$$

$$v = 10 \text{ mm}^3$$

il vient :

$$\Delta Q = 3,5 \text{ kcal/mole}$$

Cette quantité représente l'incertitude théorique sur la détermination de la quantité de chaleur mesurée. Cependant, au cours de certaines expériences, l'erreur commise peut excéder cette incertitude théorique, par suite soit de difficultés expérimentales soit

d'incidents au cours de l'expérience. Enfin la non reproductibilité de l'état de surface de l'adsorbant peut parfois aussi être la cause d'incertitudes dans les résultats expérimentaux.

C. CONCLUSION.

Le microcalorimètre utilisé a été muni de cellules d'étalonnage qui permettent de réaliser des étalonnages de l'appareil au cours des expériences d'adsorption. Les cellules d'étalonnage ont été testées et les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus avec d'autres cellules d'étalonnage décrites antérieurement⁽¹⁶⁾. Un bon accord a été constaté entre les résultats fournis par les diverses cellules. Les cellules d'étalonnage décrites dans ce chapitre peuvent être utilisées jusqu'à 650°C.

CHAPITRE IV

DETERMINATION DE CHALEURS D'ADSORPTION ET DE REACTION

Les appareillages volumétrique et microcalorimétrique décrits dans les chapitres précédents ont été utilisés conjointement pour la détermination de chaleurs d'adsorption et d'interaction gaz-solide et de chaleurs de réaction. L'interaction de l'oxygène vis-à-vis du bioxyde de titane (anatase) ainsi que la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone au contact de ce solide ont été ainsi étudiées à 450 et 500°C.

A. MATIERE PREMIERE.

Le dioxyde de titane utilisé est préparé par injection de tétrachlorure de titane dans la flamme d'un chalumeau oxyhydrique selon la méthode décrite antérieurement ⁽⁶⁰⁾. Cette méthode permet d'obtenir des particules sphériques non poreuses d'anatase.

Les échantillons utilisés lors du présent travail, proviennent d'un lot de dioxyde de titane ayant une surface spécifique de $93 \text{ m}^2/\text{g}$ déterminée selon la méthode B.E.T., par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide. Ce lot de dioxyde de titane a subi le traitement dit de "standardisation" (chauffage à 380°C à l'air pendant 48 heures) qui a pour but d'éliminer les impuretés (ions chlorures) qu'il contient après sa préparation.

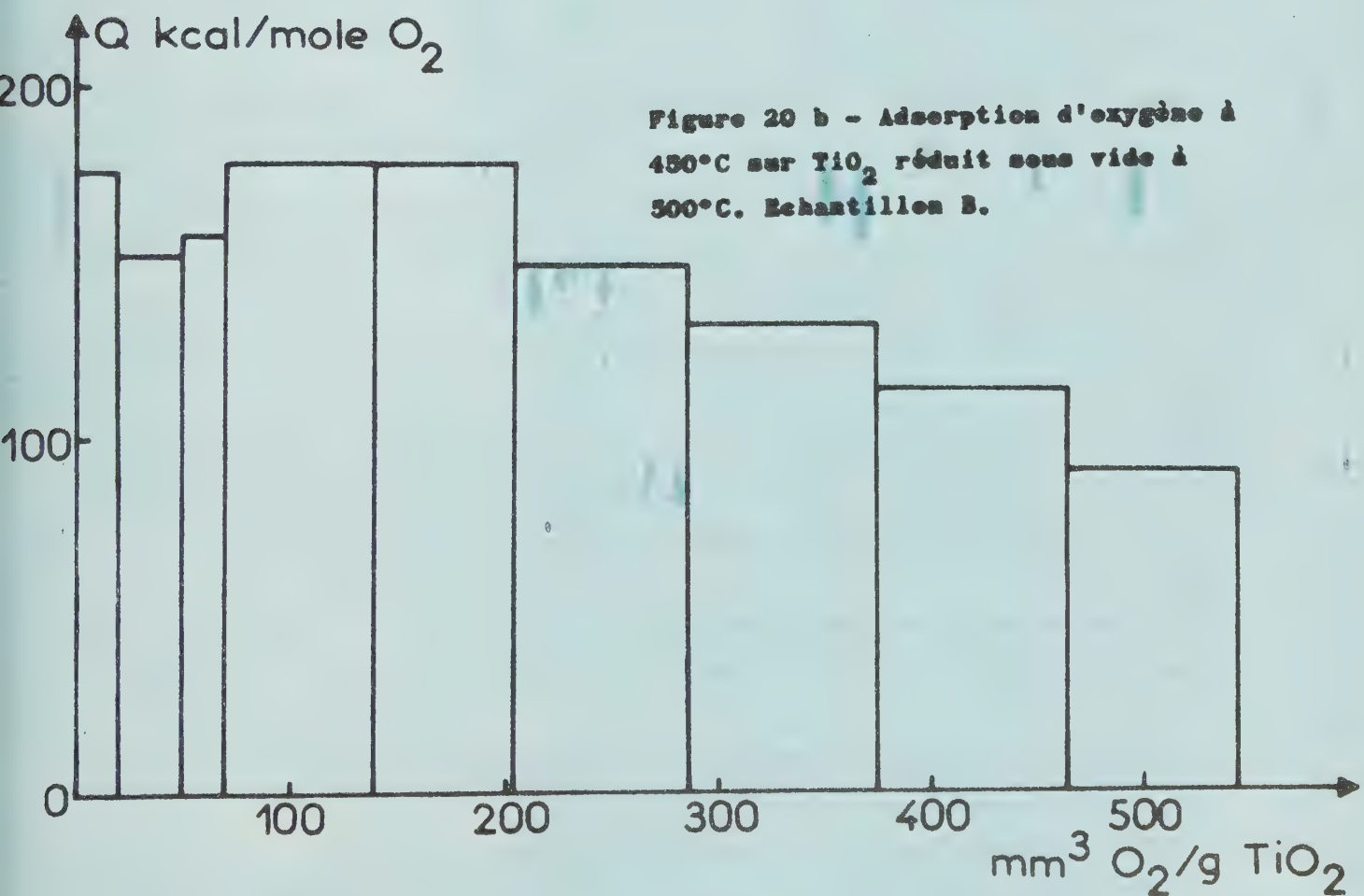
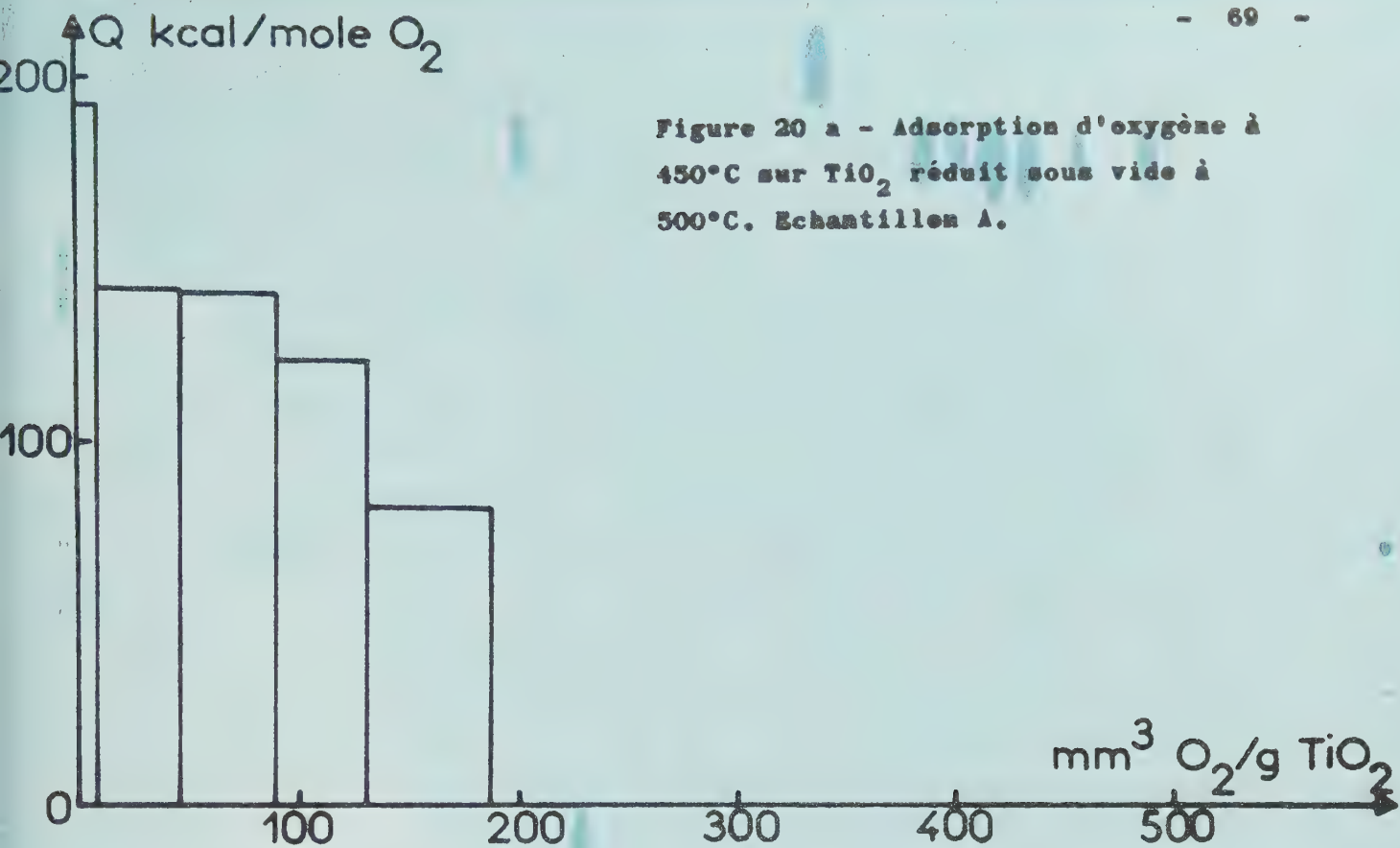
L'étude microcalorimétrique entreprise avec cet oxyde complète l'étude des propriétés de ce solide qui a été effectuée à l'Institut de Recherches sur la Catalyse au moyen de diverses méthodes : mesures de conductivité électrique et de cinétique ^(61 à 63), étude par résonance paramagnétique électronique ⁽⁶⁴⁾, étude des propriétés photocatalytiques ⁽⁶⁵⁾, étude du frittage de comprimés d'anatase ⁽⁶⁶⁾.

B. INTERACTION DE L'OXYGENE AVEC LE BIOXYDE DE TITANE.

Cette interaction a été étudiée à 450°C sur deux échantillons différents (A et B) de bioxyde de titane. L'un d'eux (B) a

été "standardisé" deux ans avant l'autre. Ces deux échantillons, dont les poids respectifs sont de 137 (B) et 146 mg (A) ont été soumis au même traitement préliminaire. Les cellules d'adsorption dans lesquelles ils ont été placés ont d'abord été reliées à un appareillage à vide qui ne comporte pas (à dessein) de dispositif d'arrêt des vapeurs de graisse. Après mise sous vide des cellules un chauffage de deux heures à 200°C a permis l'élimination d'une grande partie des matières volatiles retenues par les échantillons. La température a été ensuite portée à 500°C et maintenue à cette valeur pendant 15 heures. Simultanément un vide poussé (10^{-6} torr) a été réalisé dans l'enceinte. A l'issue de ce traitement, les échantillons présentent une couleur bleutée, ce qui démontre la réduction superficielle du solide ^(61,62). La cellule d'adsorption a ensuite été scellée sous vide puis placée dans le microcalorimètre et soudée à l'appareil volumétrique décrit précédemment (chapitre II). Après réalisation d'un vide poussé dans cet appareil et après que l'équilibre thermique ait été atteint, la cassure de la pointe effilée (fig. 13) a permis de mettre l'échantillon en relation avec la rampe volumétrique. Il a été maintenu sous vide quelques heures puis la rampe volumétrique a été isolée du groupe de pompage. Les introductions du gaz réactif ont alors été commencées.

L'oxygène est envoyé par petites doses (de 1 à 15 mm³ T.P.N.) au contact du solide maintenu à 450°C. Les thermogrammes enregistrés montrent que le phénomène thermique résultant est très rapide : l'équilibre thermique est, en effet, atteint après des périodes de 30 à 60 minutes. La quantité totale d'oxygène qui réagit avec l'oxyde de titane en donnant lieu à un dégagement de chaleur est faible. L'un des échantillons (A) adsorbe 190 mm³ O₂/g TiO₂ et l'autre échantillon (B) 554 mm³ O₂/g TiO₂. L'échantillon le plus actif vis-à-vis de l'oxygène et donc le plus réduit par le chauffage sous vide à 500°C est celui qui a été "standardisé" depuis le plus longtemps. Cette différence d'activité peut être expliquée par le fait que les lots d'oxyde de titane sont conservés, après la "standardisation", à l'air. La surface de l'oxyde est alors lentement souillée par différentes vapeurs et notamment des vapeurs de graisse provenant de l'atmosphère du laboratoire. L'échantillon (B) "standardisé" depuis deux ans contient plus d'impuretés et lors du traitement à 500°C, il est plus réduit qu'un échantillon (A) qui a été standardisé récemment. Les chaleurs différentielles d'adsorption de l'oxygène sur l'échantillon (A) sont



représentées sur la figure 20a et les chaleurs correspondant à l'échantillon B sont représentées sur la figure 20b. Ces chaleurs sont très élevées, surtout celles produites par l'adsorption des premières doses (180 à 190 kcal/mole O_2).

Il apparaît que le traitement réducteur sous vide à 500°C n'est pas suffisant pour donner le même état de réduction superficielle à des échantillons différents de TiO_2 . Un traitement réducteur plus énergétique a été effectué de manière identique sur chaque échantillon (A et B).

Chaque échantillon conservé dans le calorimètre après avoir été mis en présence d'un excès d'oxygène ($p_{O_2} = 1$ torr) à 450°C pendant 12 heures est mis sous vide rapidement (durée d'évacuation de $O_2 = 10$ mn) et une pression élevée d'oxyde de carbone (60 à 70 torr) est introduite dans l'enceinte. Le solide est laissé en présence du gaz, à 450°C, pendant 15 heures. Aucun thermogramme n'est enregistré. Le monoxyde de carbone est ensuite évacué rapidement (15 à 20 mn). Les introductions successives d'oxygène sont alors commencées. Les chaleurs différentielles d'adsorption de l'oxygène sur les deux échantillons A et B sont représentées sur la figure 21, en traits épais pour A et en traits fins pour B. Les thermogrammes traduisent dans les deux cas des phénomènes thermiques très rapides, l'équilibre étant atteint après des périodes de 30 à 60 minutes. De plus, l'adsorption de chaque dose d'oxygène est complète, c'est-à-dire que la pression finale après la réaction de chaque dose est très faible (de l'ordre de 10^{-4} torr). Il n'est d'ailleurs pas possible de tracer l'isotherme d'adsorption correspondante.

La figure 21 permet de constater qu'il y a une bonne reproductibilité des résultats. La superposition des valeurs obtenues pour les deux échantillons permet d'obtenir une indication sur l'erreur pratique commise au cours des mesures des chaleurs différentielles et sur leur reproductibilité (± 4 kcal/mole, alors que l'erreur théorique est de 3,5 kcal/mole).

Il est à remarquer que les chaleurs d'adsorption des premières doses d'oxygène (≈ 200 kcal/mole) sont proches de la chaleur de formation du bioxyde de titane à partir de ses éléments ($\Delta H_0 \approx -220$ kcal/mole).

Il apparaît d'après ces résultats que l'appareillage microcalorimétrique décrit permet de mesurer de façon satisfaisante des chaleurs différentielles d'adsorption puisque les mesures sont reproductibles, c'est-à-dire que l'appareil est fidèle.

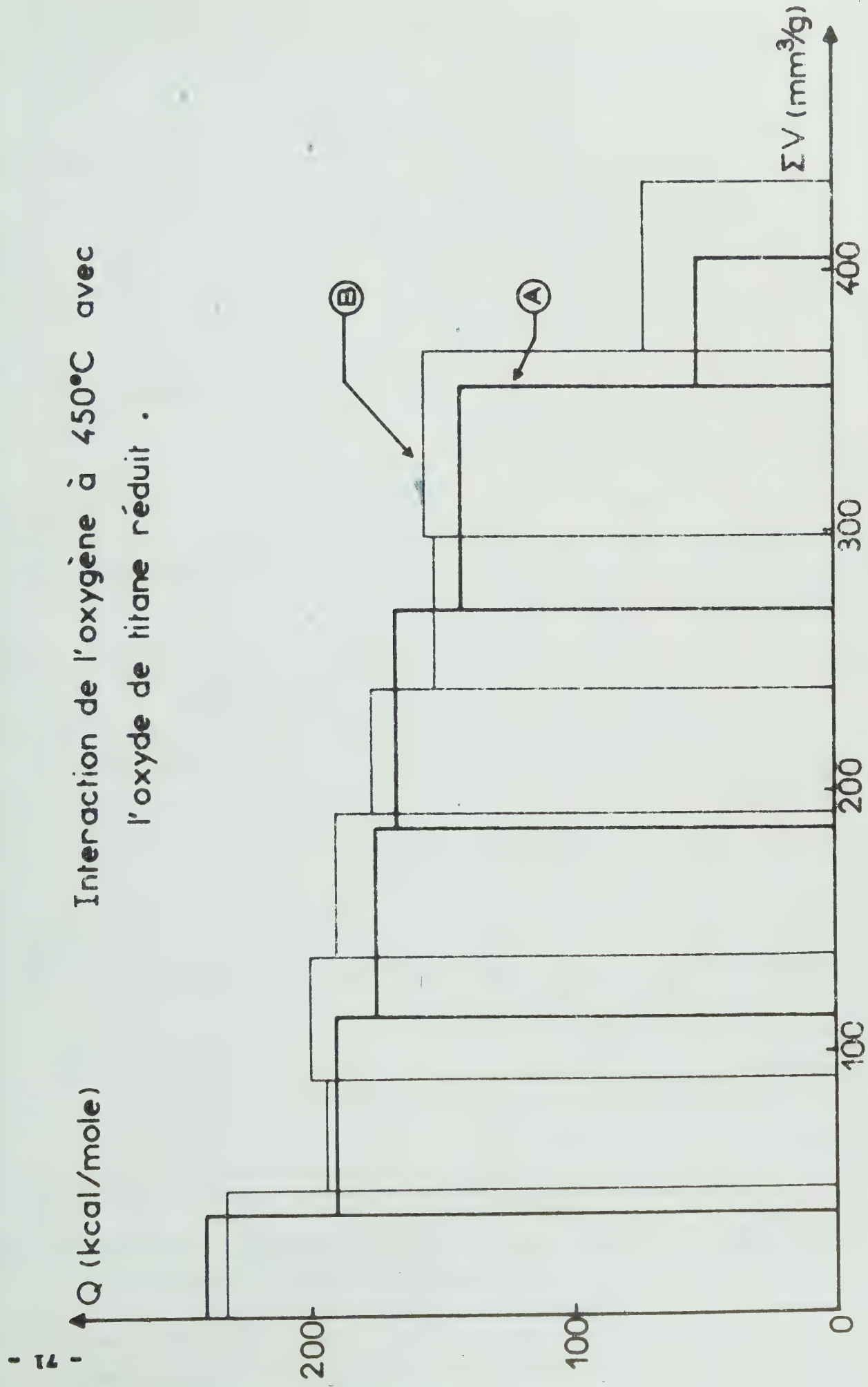


Figure 21

C. REACTION D'OXYDATION DU MONOXYDE DE CARBONE.

La réaction d'oxydation du monoxyde de carbone au contact du bioxyde de titane entre 400 et 500°C a déjà été étudiée (61,63). L'étude calorimétrique de cette réaction présente cependant un grand intérêt : elle doit, en effet, permettre de contrôler la validité des étalonnages réalisés au moyen des cellules d'étalonnage décrites dans le chapitre précédent (cellules C.H.T.) puisque la variation d'enthalpie associée à la réaction ($\Delta H_{773}^0 = -67,58$ kcal/mole de CO) n'est pas modifiée par la présence du catalyseur.

Dans ce travail, l'oxydation du monoxyde de carbone a été étudiée, au contact du bioxyde de titane, à 450 et 500°C avec deux échantillons de bioxyde de titane réduits au préalable par le monoxyde de carbone ($p_{CO} = 60-70$ torr) à 450 ou 500°C. Les thermogrammes enregistrés permettent de distinguer deux étapes dans l'évolution de la réaction au fur et à mesure des introductions de dose du mélange gazeux (CO, O₂). Dans une première étape, les thermogrammes traduisent un phénomène rapide et dans une seconde étape un phénomène lent.

1) Interaction des premières doses du mélange oxygène-oxyde de carbone avec le dioxyde de titane.

A 450 et 500°C, les thermogrammes enregistrés pendant la réaction des premières doses du mélange traduisent un phénomène rapide (équilibre thermique atteint en 30 à 60 mn) et très exothermique. La figure 22a représente les chaleurs différentielles déterminées pour les premières doses : la courbe I correspond aux chaleurs différentielles déterminées à 500°C avec un échantillon qui a été réduit à 500°C sous oxyde de carbone ($p_{CO} = 60$ torr) pendant 15 heures. La courbe II correspond aux chaleurs déterminées pour l'échantillon maintenu à 450°C et qui a été réduit sous CO ($p_{CO} = 60$ torr) à 450°C pendant 15 heures. La quantité de gaz ayant réagi rapidement lors des premières introductions est de 625 mm³/g TiO₂ pour l'échantillon maintenu à 500°C et de 505 mm³/g TiO₂ pour l'échantillon maintenu à 450°C.

Les thermogrammes enregistrés ont une forme très semblable à celle des thermogrammes enregistrés lors de l'introduction d'oxygène au contact de l'oxyde de titane. Les chaleurs différentielles sont également comparables dans les deux cas (comparer, par exemple, la courbe II de la figure 22a aux courbes A et B de la figure 21). La pression finale, mesurée lorsque l'équilibre thermique est atteint après la réaction de chaque dose, n'est pas nulle.

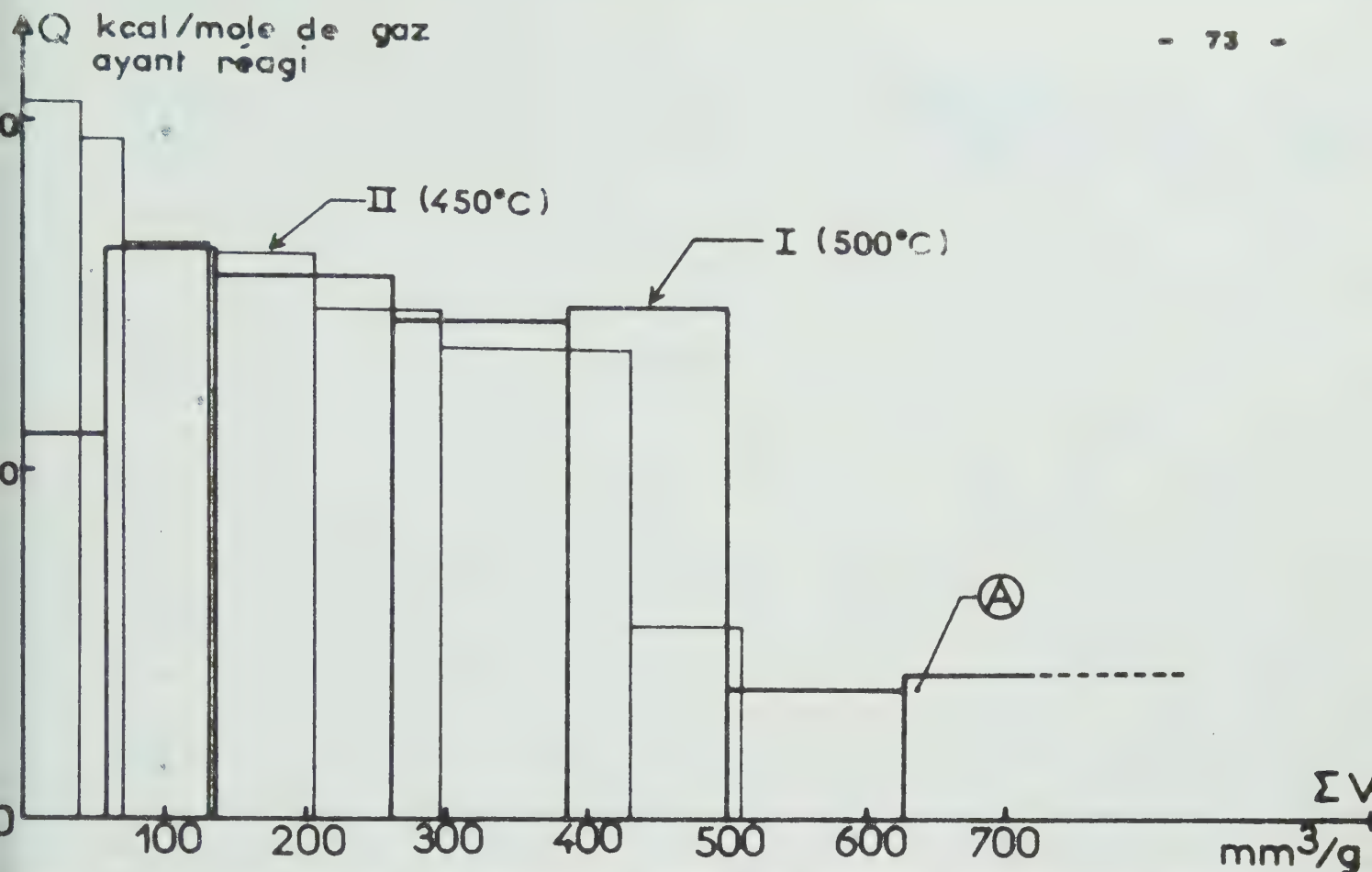


Figure 22 a - Interaction des premières doses d'un mélange stoechiométrique de CO et O₂ avec le dioxyde de titane.

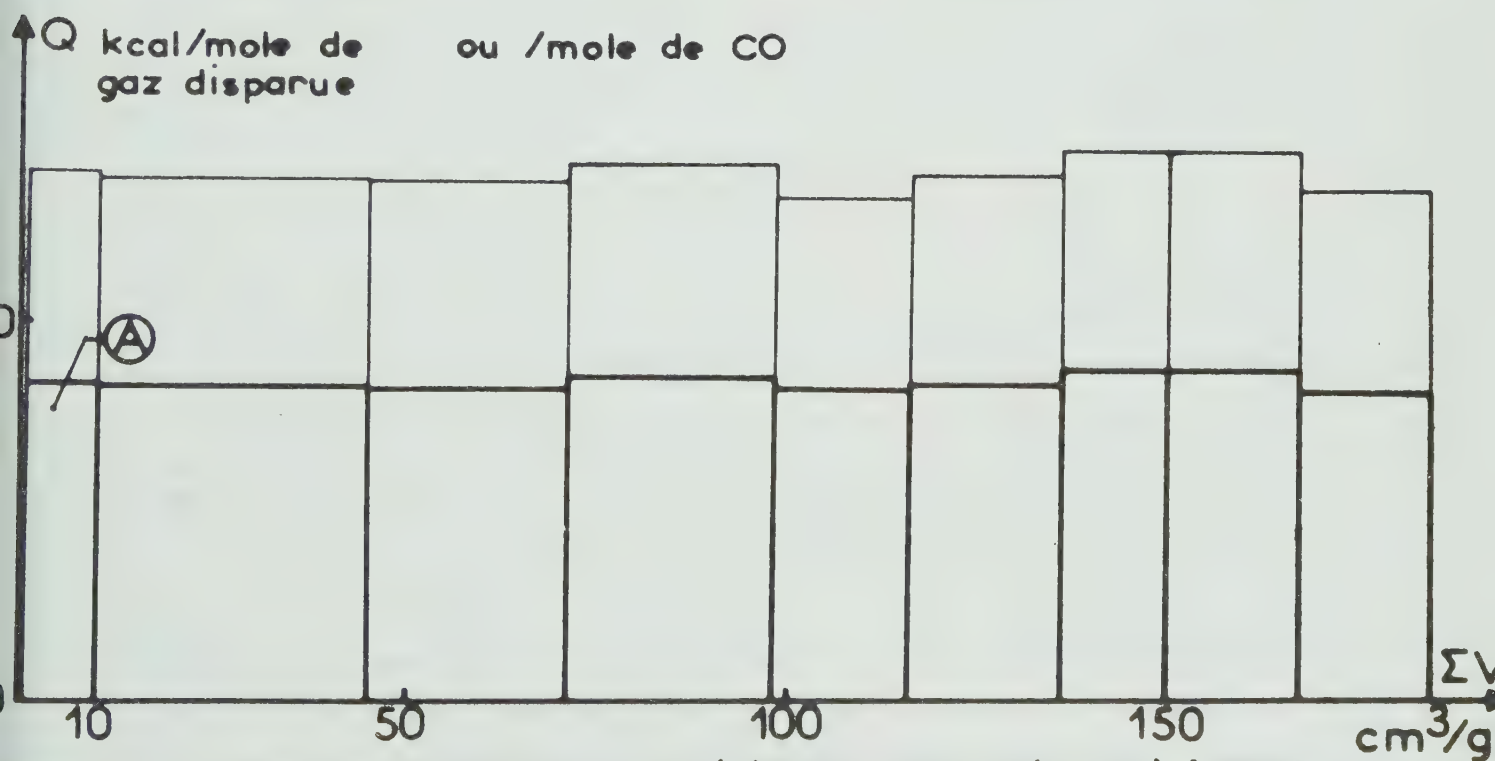


Figure 22 b - Réaction d'oxydation de CO (mélange stoechiométrique) à 500°C en présence du dioxyde de titane.

Elle correspond sensiblement à la pression partielle initiale de l'oxyde de carbone dans la dose du mélange. Ainsi pour les deux premières doses envoyées sur l'échantillon à 450°C, il a été trouvé :

- 1) $p_f = 1,61 \times 10^{-3}$ torr $p_{CO} = 1,95 \times 10^{-3}$ torr
- 2) $p_f = 5,20 \times 10^{-3}$ torr $p_{CO} = 5,94 \times 10^{-3}$ torr

De plus, l'analyse par spectrométrie de masse de la phase gazeuse résiduelle a montré que le seul constituant de cette phase est l'oxyde de carbone.

Ainsi, la forme des thermogrammes, la valeur des chaleurs différentielles, la valeur de la pression finale après la réaction de chaque dose indiquent que lors des premières introductions du mélange réactionnel, l'oxygène se fixe sur le solide et la vitesse d'adsorption de l'oxygène est, dans ces conditions, beaucoup plus grande que la vitesse de la réaction de l'oxyde de carbone avec l'oxygène ou le solide. Aussi, la phase gazeuse résiduelle est éliminée par évacuation sous vide après la réaction de chaque dose de façon que le mélange utilisé pour la dose suivante ait toujours la même composition. Des mesures de conductivité électrique ⁽⁶³⁾ ont déjà permis de supposer que l'oxygène du mélange se fixe préférentiellement à la surface du dioxyde de titane lors de l'introduction d'une dose de mélange au contact du solide préalablement réduit.

2) Réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone.

Les doses suivantes du mélange réactionnel doivent être considérablement augmentées pour que le thermogramme enregistré soit exploitable (doses de 1 à 2,5 cm³ T.P.N.). De plus, à 450°C il est apparu que la vitesse de la réaction catalytique est trop faible pour permettre une exploitation précise des thermogrammes. En effet, l'équilibre thermique n'est atteint qu'après 24 heures et le flux de chaleur moyen est faible. Les travaux antérieurs ^(61 à 63) montrent que la vitesse de la réaction est presque doublée lorsque la température passe de 450 à 500°C. L'étude de cette réaction d'oxydation du monoxyde de carbone a donc été entreprise à 500°C au contact d'un échantillon de TiO₂ préalablement réduit à 500°C par l'oxyde de carbone ($p_{CO} = 60$ torr).

Après la réaction rapide de 625 mm³ de gaz par gramme de TiO₂ (fig. 22a, courbe I), les thermogrammes obtenus pour les doses suivantes montrent que le phénomène suivi est lent : l'équilibre thermique n'est atteint que 12 ou 16 heures après l'introduction de

la dose de gaz. Les chaleurs différentielles déterminées à partir de ces thermogrammes sont représentées sur la figure 22b. La chaleur indiquée par A sur les figures 22a et 22b correspond à la première dose de mélange dont la réaction est lente. Les chaleurs différentielles représentées en traits épais sont comprises entre 40 et 43 kcal/mole de gaz consommé, quelle que soit l'importance de la dose introduite (de 0,7 à 4,5 cm³). Si l'équilibre thermique est assez rapidement atteint, il n'en est pas de même en ce qui concerne la pression. Le mélange réactionnel d'oxygène et de monoxyde de carbone est légèrement excédentaire en monoxyde de carbone (70 % CO et 30 % O₂). Or, la pression mesurée 24 heures après l'introduction du gaz n'est pas égale à la pression partielle de CO en excès comme cela devrait être si seule la réaction $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ se produisait, mais elle lui est inférieure. De plus, la mesure de la pression après un intervalle de temps plus long (60 h) indique que le monoxyde de carbone en excès dans le mélange réduit très lentement la surface de l'oxyde de titane et que la quantité de chaleur qui accompagne cette réduction n'est pas décelable avec le microcalorimètre utilisé. Dans une expérience séparée, des doses d'oxyde de carbone pur ont été introduites au contact de l'oxyde de titane. Une lente diminution de la pression est effectivement décelée en fonction du temps, mais aucun dégagement de chaleur n'a été mis en évidence.

La quantité de gaz qui participe réellement à la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone pour une dose du mélange est donc inférieure à celle qui est déterminée à partir des mesures de la pression initiale et de la pression finale de la dose. En tenant compte des proportions des deux constituants (O₂ et CO) du mélange, les chaleurs réactionnelles ont pu être ramenées à une mole de monoxyde de carbone. Les chaleurs sont comprises entre 68 et 73 kcal/mole de CO (ces valeurs sont représentées en traits fins sur la figure 22b).

Ces expériences montrent que les étalonnages effectués à 500°C au moyen des cellules d'étalonnage décrites précédemment (cellules C.H.T.) permettent d'attribuer à la chaleur d'oxydation du monoxyde de carbone par l'oxygène des valeurs qui, à la précision des expériences près, sont en accord avec la variation d'enthalpie associée à cette réaction à la même température.

D. CONCLUSION.

Des expériences mettant en jeu des interactions entre des gaz et un oxyde métallique pulvérulent (bioxyde de titane) ont été réalisées avec l'appareillage microcalorimétrique décrit. Les résultats de ces expériences ont montré que cet appareillage possède une des qualités essentielles que tout appareillage doit posséder : la fidélité. De plus, la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone a permis de faire une vérification supplémentaire des étalonnages du microcalorimètre et par conséquent de la valeur des cellules d'étalonnage mises au point au cours de ce travail.

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES

Un appareillage microcalorimétrique destiné à la détermination de chaleurs d'interaction gaz-solide à températures élevées a été décrit. Deux techniques, la microgravimétrie et la volumétrie, ont été utilisées pour la détermination des quantités de gaz consommé. L'utilisation conjointe de la microgravimétrie et de la microcalorimétrie s'est avérée très délicate, sinon impossible. La détermination volumétrique des quantités de gaz consommé, qui exige cependant certains étalonnages, a été préférée pour être utilisée conjointement à la microcalorimétrie.

Des cellules d'étalonnage adaptées aux hautes températures ont été réalisées pour la détermination de la sensibilité du calorimètre. Ces cellules permettent d'étalonner le microcalorimètre dans les mêmes conditions que celles existant lors des expériences d'adsorption. Les résultats obtenus avec ces cellules ont été confrontés avec ceux obtenus avec d'autres modèles de cellules d'étalonnage. Cette confrontation a permis de conclure à l'efficacité des cellules d'étalonnage proposées.

Quelques mesures de chaleurs d'interaction de l'oxygène avec le dioxyde de titane ont été effectuées à 450 et 500°C. Ces mesures ont permis de constater la bonne reproductibilité des résultats. Par ailleurs, la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone au contact du dioxyde de titane à 500°C a constitué un autre contrôle de la validité des valeurs du rapport d'étalonnage déterminées au moyen des cellules d'étalonnage décrites.

L'appareillage mis au point dans ce travail semble donc parfaitement adapté à sa mission et doit permettre de réaliser de façon très satisfaisante des études d'adsorption et de réaction entre des températures comprises entre 200 et 650°C, un perfectionnement des cellules d'étalonnage pouvant permettre d'atteindre des températures de l'ordre de 800°C.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) S. CERNY et V. PONEC, *Catalysis Rev.*, 2, 249, (1968).
- (2) G. EL SHOBAKY, P.C. GRAVELLE et S.J. TEICHNER, *J. Catalysis*, 14, 4, (1969).
- (3) P.C. GRAVELLE, *J. Chim. Phys.*, 61, 455, (1964).
- (4) E. CALVET et H. PRAT, *Microcalorimétrie ; applications physico-chimiques et biologiques*, Masson ed., Paris, 1956.
- (5) C. KITZINGER et T. BENZINGER, *Z. Naturforsch.*, 10B, 375, (1955).
- (6) Y. THOUVENIN et A. ROUSSEAU, *Coll. Intern. Centre Nat. Rech. Sci. Paris*, 156, 19, (1967).
- (7) E. CALVET et C. GUILLAUD, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 260, 525, (1965).
- (8) P.C. GRAVELLE, *Rev. Gén. Thermique*, 93, 873, (1969).
- (9) P.C. GRAVELLE et S.J. TEICHNER, *Adv. Catalysis*, 20, 167, (1969).
- (10) P.C. GRAVELLE, G. MARTY et S.J. TEICHNER, *First Intern. Conf. on Calorimetry and Thermodynamics*, Varsovie, 1969 (à paraître).
- (11) F.S. STONE, *Adv. Catalysis*, 13, 1, 1962.
- (12) P.C. GRAVELLE, G. MARTY et S.J. TEICHNER, *Bull. Soc. Chim.*, 1525, (1969).
- (13) G.L. KINGTON et J.M. HOLMES, *Trans. Farad. Soc.*, 49, 417, (1953).
Trans. Farad. Soc., 49, 425, (1953).
- (14) L.A. GARDEN, G.L. KINGTON, W. LAING, *Trans. Farad. Soc.*, 51, 1558, (1955).
- (15) W.R. SCHMITH et D.G. FORD, *J. Phys. Chem.*, 69, 3587, (1965).
- (16) J. ROUQUEROL et F. ROUQUEROL, *Rev. Gén. Thermique* (à paraître).
- (17) L. CAHN et R. SCHUTZ, "Vacuum Microbalance Techniques" 3, 29, Plenum Press New York (1963).
- (18) L. CAHN et R. SCHUTZ, *Anal. Chem.*, 35, 1729, (1963).
- (19) A.E. NEWARK, *Anal. Chem.*, 32, 1558, (1960).
- (20) O.M. KATZ, E.A. GULBRANSEN, "Vacuum Microbalance Techniques", 1, 111, Plenum Press New York, (1961).
- (21) H.L. GRUBER et C.S. SHIPLEY, "Vacuum Microbalance Techniques", 3, 131, Plenum Press New York, (1963).
- (22) A.W. CZANDERNA, "Vacuum Microbalance Techniques", 1, 129, Plenum Press New York, (1961).
- (23) E.L. FULLER, H.F. HULMES et C.H. SECOY, "Vacuum Microbalance Techniques", 4, 109, Plenum Press New York, (1965).
- (24) J.A. POULIS, *Appl. Sci. Res.*, 14, 98, (1965).
- (25) J.A. POULIS, C.H. MASSEN et B. PELUPESY, "Vacuum Microbalance Techniques", 4, 41, Plenum Press New York, (1965).
- (26) M. KNUDSEN, *Ann. Physik Lpz*, 28, 999, (1909).
- (27) M. KNUDSEN, *Ann. Physik. Lpz*, 31, 205, (1910)
31, 633, (1910).
- (28) S. CHU LIANG, *J. Phys. Chem.*, 56, 660, (1952).
57, 910, (1953)
J. Appl. Phys., 22, 2, (1951)
Canad. J. Chem., 33, 279, (1955).
- (29) J.A. POULIS et J.M. THOMAS, *J. Sci. Instrum.*, 40, 95, (1963).
"Vacuum Microbalance Techniques",
3, 15, Plenum Press, New York, (1963).
- (30) K.H. BERHRNDT, C.H. MASSEN, J.A. POULIS et T. STEENSLAND, "Vacuum Microbalance Techniques", 5, 33, Plenum Press New York, (1966).

- (31) T. STEENSLAND et K.S. FØRLAND, "Vacuum Microbalance Techniques", 5, 17, Plenum Press New York, (1965).
- (32) C.H. MASSEN, B. PELUPESSY, J.M. THOMAS et J.A. POULIS, "Vacuum Microbalance Techniques", 5, 1, Plenum Press New York, (1966).
- (33) J.A. POULIS, C.H. MASSEN et J.M. THOMAS, J. Sci. Instrum., 43, 234, (1966).
- (34) O. REYNOLDS, Phil. Trans., p. 127, (1879).
- (35) M.J. BENNET et F.C. TOMPKINS, Trans. Farad. Soc., 53, 185, (1957).
- (36) A.W. CZANDERNA, "Vacuum Microbalance Techniques", 4, 69, Plenum Press New York, (1965).
- (37) A. MERLIN et S.J. TEICHNER, C.R. Acad. Sc. Paris, 236, 1892, (1952).
- (38) S.J. TEICHNER et J.A. MORRISON, Trans. Farad. Soc., 57, 961, (1954).
- (39) R.P. MARCELLINI et S.J. TEICHNER, J. Chim. Phys., 58, 625, (1961).
- (40) G. REY, Résultats non publiés (thèse, à paraître).
- (41) G. EL SHOBAKY, P.C. GRAVELLE, S.J. TEICHNER, Y. TRAMBOUZE et P. TURLIER, J. Chim. Phys., 64, 310, (1967).
- (42) P.C. GRAVELLE, G. EL SHOBAKY, H. URBAIN, C.R. Acad. Sc. Paris, 262C, 549, (1966).
- (43) G. MARTY, Résultats non publiés.
- (44) Z. KNOR, Catalysis Rev., 1, 257, (1967).
- (45) T. TAKAISHI, Trans. Farad. Soc., 61, 840, (1965).
- (46) MAXWELL, Phil. Trans., p. 231, (1879).
- (47) F.C. TOMPKINS et D.E. WHEELER, Trans. Farad. Soc., 29, 1248, (1933).
- (48) S. WEBER et G. SCHMIDT, Rapp. et Commun. 7e Congr. Intern. du Froid, 72, (1936).
- (49) VAN ITTERBEEK et E. DE GRANDE, Physica, 13, 289, (1937).
- (50) J.M. LOS et R.R. FERGUSON, Trans. Farad. Soc., 48, 730, (1952).
- (51) T. TAKAISHI et Y. SENSUI, Trans. Farad. Soc., 59, 2503, (1963).
- (52) A.D. CROWELL et D.H. YOUNG, Trans. Farad. Soc., 49, 1080, (1953).
L.A. GARDEN et G.L. KINGTON, Trans. Farad. Soc., 52, 1397, (1956).
G.L. KINGTON et J.M. HOLMES, Trans. Farad. Soc., 49, 417 et 425, (1953).
- (53) G. EL SHOBAKY, P.C. GRAVELLE et S.J. TEICHNER, Adv. Chem. Ser. 76, 298, (1968).
- (54) E. CALVET, Coll. Intern. Centre Nat. Rech. Sc., 156, 95, Paris 1967.
- (55) R. BOIVINET et E. CALVET, C.R. Acad. Sc. Paris, 238C, 1995, (1954).
- (56) P. BOIVINET et Y. OZIAS, Coll. Intern. Centre Nat. Rech. Sc., 156, 19, Paris 1967.
- (57) E. CALVET et R. DUQUESNE, J. Chim. Phys., 61, 303, (1964).
- (58) C. PRUNIER et M. COTEN, J. Chim. Phys., 64, 1271, (1967).
- (59) E. CALVET, P. CHOVIN, H. MOUREU et H. TACHOIRE, J. Chim. Phys., 57, 593, (1960).
- (60) J. LONG et S.J. TEICHNER, Rev. Hautes Tempér. et Réfract., 2, 47, (1965).
- (61) J. LONG et S.J. TEICHNER, Bull. Soc. Chim., 2625, (1965).
- (62) J. LONG, F. JUILLET et S.J. TEICHNER, Rev. Hautes Tempér. et Réfract., 2, 163, (1965).
- (63) M.T. VAINCHTOCK, P. VERGNON, F. JUILLET et S.J. TEICHNER, Bull. Soc. Chim. 2806 et 2812, (1970).
- (64) P. MERIAUDEAU, M. CHE, P.C. GRAVELLE et S.J. TEICHNER, Bull. Soc. Chim. (à paraître).
- (65) M. FORMENTI, F. JUILLET et S.J. TEICHNER, C.R. Acad. Sc. Paris, 270C, 138, (1970).
- (66) P. VERGNON, M. ASTIER, F. JUILLET et S.J. TEICHNER, Bull. Soc. Chim., 20, 61, (1969).

Vu :

Les membres du Jury :

MM. S.J. TEICHNER, Président

C. EYRAUD

Y. TRAMBOUZE, Examineurs

P.C. GRAVELLE

Vu et approuvé

Le Directeur de l'U. E. R.

de Chimie Biochimie

Mlle GAUTHERON

Vu et approuvé le permis d'imprimer

Lyon, le 1er avril 1971

Le Président de l'Université

CLAUDE BERNARD

J. BOIDIN

